ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

116. BAND

NEUNTES UND ZEHNTES HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Band 116

Inhaltsverzeichnis

Heft 9 u. 10

Originalabhandlungen

Seite

Jesser, H. und **Thomae, E.**, Jod-Luft-Untersuchungen 305
Daubner, W., Trennung des Mangans von Aluminium- und Eisensalzen und die maßanalytische Bestimmung dieser Metalle 309
Plank, E., Colorimetrische Bestimmung des Cers (mit 2 Abbildungen) . 312
Nydahl, F., Die Bestimmung des Kupfers im Rauhfutter nach der Diäthyldithiocarbamat-Methode 315
Samuelson, O., Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie I (mit 1 Abbildung) 328

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (H. J. Schumacher. K. Bechert und Chr. Gerthsen. Werner Kuhn) 335
Colorimetrische p_H-Bestimmung (A. Leclère. A. Hahn und A. Kretschmann. C. Du Rietz. C. Du Rietz und S. Hähnel. Dr. N. Gerber Co. m. b. H. F. Tödt. L. S. Foster und I. J. Gruntfest. M. Déribéré. L. J. Desha, R. E. Sherrill und L. M. Harrison. G. Kloz. H. Leonhardt. N. Bjerrum. G. S. Hartley. W. B. Fortune und M. G. Mellon. I. M. Kolthoff und L. S. Guss. H. Eichler. H. Gorke, E. Köppe und F. Staiger. A. Thiel. F. W. Panepinto und M. Kilpatrick. T. Teorell und E. Stenhagen. W. L. German und A. I. Vogel) (mit 1 Abbildung) 336

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur (F. Micheel) 347

1. Elementaranalyse.

Bestimmung von Halogen in organischem Material (K. W. Alexejewski und J. S. Pikasin. D. Butescu. J. A. Sanchez. F. K. Rewwa. E. P. Clark. Th. Leipert. G. Illari. K. Heller und G. Patzelt. O. Gasparini. M. Busch. M. B. Stschigol. A. E. Kretow, A. N. Pantschenko und K. K. Ssawitsch. S. Krishna und J. Swarup. W. Kimura. F. Vieböck. M. Oesterlin. F. E. Beamish. N. M. Miloslavski und W. F. Wepritzkaja. F. Govaert. Th. H. Vaughn und J. A. Nieuwland. A. Guerbet. A. D. Pelsch. F. Böck und G. Lock. F. M. Hamer. E. Kahane und T. Tomescu. W. M. Malisoff. E. Gebauer-Fülnegg und E. Petertil. S. Sabetay und J. Bléger. J. J. Thompson und U. O. Oakdale, G. Cadenbach. D. J. Pflaum und H. H. Wenzke. Q. Landis und H. J. Wichmann) 347

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Fettuntersuchung (M. I. Gorjajew. A. A. Rosanow und W. P. Lebedew. H. C. Troy und P. F. Sharp. J. Csiszár. Y. Tomiyasu. V. Venkatachalann. H. Cleve. J. Axenow und S. Slobodkina. B. Platon. Emily Grewe. K. Sporzyńska. R. Neu. E. R. Bolton und K. A. Williams) 355
Bestimmung von Fluor in Lebensmitteln (H. C. Lockwood. Th. v. Fellenberg) 359

Fortsetzung III. Umschlagseite

Jod-Luft-Untersuchungen.

Von

Direktor **H. Jesser** und Dr. **E. Thomae.**

Chemisches Untersuchungsamt der Stadt der Auslandsdeutschen Stuttgart.

[Eingegangen am 11. März 1939.]

In Fortsetzung unserer früheren Untersuchungen[1]) wurden im Jahre 1937/38 weitere Luftproben der Stadt Stuttgart auf ihren Jodgehalt untersucht. Der Ort und die Methodik der Luftentnahme sowie die Ausführung der mikrochemischen Bestimmung waren dieselben wie in der Vorarbeit.

Die chemischen Untersuchungsergebnisse sind zusammen mit den für die Untersuchungstage gültigen meteorologischen Daten der Wetterkarte des Reichswetterdienstes, Ausgabe Stuttgart, in Tab. I (S. 306/07) wiedergegeben. Für die Untersuchungstage hat außerdem der Wetterdienst Böblingen in dankenswerter Weise Angaben über Art und Herkunft der Luftmassen über Stuttgart zur Verfügung gestellt. Diese sind in Tab. II (S. 308/09) aufgeführt.

Betrachtet man die für 100 *cbm* Luft gefundenen Jodwerte, so sieht man, daß diese, mit den früheren Ergebnissen verglichen, bedeutend niedriger sind. Der Höchstwert von 11,3 *mg* Jod für 100 *cbm* Luft am 16. Dezember 1937 ist nur so hoch wie der seinerzeit gefundene niedrigste Wert. Beziehungen zu den meteorologischen Verhältnissen, wie wir sie bei unseren ersten Untersuchungen finden konnten, sind diesmal nicht erkennbar; doch hängt dies wohl mit den niedrigeren Absolutwerten zusammen. Diese Unterschiede in den Ergebnissen waren zunächst nicht erklärlich. Auf eine Anfrage bei H. Cauer vom Hauptgesundheitsamt Berlin wurde jedoch die Erklärung dahin gegeben, daß sich diese Werte sehr gut mit den Tatsachen decken. Zu der Zeit, zu der im Jahre 1937/38 die Untersuchungen in Stuttgart durchgeführt wurden, wurde in der Bretagne ganz wenig geschwelt. Die Preisspanne zwischen französischem und chilenischem Jod hatte einen großen Teil der französischen Jodfabrikation lahmgelegt. Zu den fraglichen Zeiten sollen nämlich im Gegensatz zu früheren Jahren höchstens 20—30 t Jod in Frankreich gewonnen worden sein. Der übrige Bedarf, der auf etwa 100 t Jod geschätzt wird, sei durch Einfuhr gedeckt worden.

[1]) Diese Ztschrft. **110**, 275 (1937).

Tabelle I.
Stuttgart 270 *m* über NN.

Lfd. Nr.	Datum	Luftdruck	Windrichtung und -stärke	Witterung	Temperatur C° 7 Uhr	Temperatur C° höchste des vorhergehenden Tages	Temperatur C° tiefste der letzten Nacht	Sonnenscheindauer in Stdn.	Niederschlag *mm*	Angewendet *cbm* Luft	Dauer der Entnahme Stdn.	*cbm* je Stde.	Gefunden Jod *γ*	Gefunden Jod für 100 *cbm* *γ*	Zeit der Entnahme
1	12. 10. 37	765,3	WSW 1	Nebel	1,2	12,2	0,8	6,7	—	12,0	4	3,0	0,5	4,1	8^{45}
2	15. 10. 37	767,8	WNW 2	bedeckt	8,0	10,0	7,2	0,1	—	24,0	6,5	3,8	0,5	2,0	8^{45}
3	21. 10. 37	763,2	still	Nebel	2,8	13,1	2,2	9,0	0,1	17,0	5	3,4	1,5	8,8	8^{45}
4	12. 11. 37	766,1	NW 1	bedeckt	1,6	6,6	1,2	1,3	1,8	21,0	5	4,2	0,5	2,4	9^{00}
5	24. 11. 37	764,6	still	bedeckt	2,3	7,4	1,9	0,7	—	17,0	5	3,4	1,0	5,9	9^{00}
6	25. 11. 37	765,1	NO 3	Nebel	2,9	7,5	1,4	2,3	—	22,0	6,5	3,4	1,5	6,8	8^{45}
7	1. 12. 37	763,1	still	bedeckt	0,8	6,1	0,6	3,4	—	16,0	6,0	2,6	0,2	1,2	8^{30}
8	9. 12. 37	749,2	O 1	bedeckt	3,8	6,2	2,8	0,2	3,5	21,0	6	3,5	1,0	4,7	10^{00}
9	15. 12. 37	747,9	SSW 3	heiter	−0,8	7,7	−1,4	2,4	—	23,0	6	3,8	1,5	6,5	9^{00}
10	16. 12. 37	752,1	W 1	bewölkt	−0,2	7,2	−1,5	3,8	—	22,0	6	3,6	2,5	11,3	10^{00}
11	20. 12. 37	763,4	still	bedeckt	−0,5	3,6	−0,7	—	2,8	29,0	6,5	4,4	1,0	3,4	10^{00}
12	23. 12. 37	774,2	WNW 1	bedeckt	1,2	1,9	0,5	—	0,1	43,0	8	5,3	0,75	1,7	8^{00}
13	30. 12. 37	771,4	WSW 2	bedeckt	7,4	2,2	8,6	1,8	—	33,0	6	5,5	1,5	4,5	9^{00}
14	15. 1. 38	757,3	WSW 3	bewölkt	5,4	11,5	4,1	3,8	—	15,0	6	2,5	1,0	6,6	9^{00}
15	18. 2. 38	767,3	O 1	heiter	−0,4	+3,1	−0,5	5,0	—	12,0	6,5	1,8	0,5	4,1	8^{30}
16	28. 2. 38	777,8	SW 2	bewölkt	2,6	6,5	1,8	0,2	3,2	10,0	6	1,6	0,75	7,5	9^{00}
17	5. 3. 38	781,7	still	heiter	0,6	15,5	0,2	9,0	—	5,0	4	1,2	0,25	5,0	9^{00}

18	8. 3. 38	772,5	SSW 1	wolkenl.	2,5	12,5	2,2	9,2	—	10,0	7	1,4	0,25	2,5	9^{00}
19	10. 3. 38	769,7	SW 1	bewölkt	5,0	18,6	3,9	9,5	—	29,0	6	4,8	1,0	3,4	9^{00}
20	11. 3. 38	769,5	NW 1	bewölkt	8,3	10,7	8,0	—	—	30,0	6	5,0	1,5	5,0	9^{00}
21	17. 3. 38	771,5	W 2	heiter	8,1	19,5	7,0	9,2	—	22,0	6	3,6	0,5	2,2	10^{00}
22	21. 3. 38	767,9	still	heiter	6,3	20,8	5,7	9,8	—	24,0	6	4,0	0,5	2,0	9^{00}
23	25. 3. 38	759,7	NW 2	Schnee	1,0	18,0	1,0	6,6	4,8	30,0	6	5,0	0,75	2,5	9^{00}
24	4. 4. 38	760,8	NW 4	heiter	2,6	17,3	1,6	5,4	—	30,0	6	5,0	0,5	1,7	8^{00}
25	22. 4. 38	767,7	SW 1	bedeckt	−1,5	6,4	−2,9	2,2	0,4	24,0	7	3,4	0,5	2,0	8^{00}
26	27. 4. 38	762,5	O 2	bedeckt	4,6	10,6	4,0	7,2	0,3	41,0	6	6,8	0,5	1,2	9^{00}
27	2. 5. 38	759,4	SW 1	bedeckt	1,7	6,6	0,9	—	9,0	29,0	6	4,8	0,5	1,7	9^{00}
28	10. 5. 38	761,6	NW 4	wolkenl.	9,9	19,5	6,6	12,9	—	21,0	6	3,5	0,5	2,5	9^{00}
29	14. 5. 38	766,3	S 1	wolkenl.	14,5	24,0	9,2	13,6	—	18,0	6	3,0	0,5	2,8	8^{00}
30	25. 5. 38	765,1	SW 1	bewölkt	10,4	16,4	7,4	2,5	2,1	22,0	5	4,4	0,5	2,2	8^{00}
31	16. 6. 38	770,3	NNW 2	bedeckt	10,3	19,7	9,7	3,2	0,5	25,0	5	5,0	0,75	3,0	8^{30}
32	22. 6. 38	766,5	SO 1	wolkenl.	20,4	26,0	14,1	14,5	—	27,0	6	4,5	0,25	0,9	9^{00}
33	23. 6. 38	766,6	SW 1	bedeckt	19,4	27,8	18,1	12,0	—	20,0	5	4,0	0,5	2,5	9^{00}
34	30. 6. 38	762,5	S 1	wolkenl.	18,1	26,4	14,4	11,6	—	30,0	5	6,0	0,5	1,6	10^{00}
35	2. 7. 38	756,9	NW 1	bedeckt	12,8	23,3	12,4	4,5	11,7	18,0	5	3,6	0,5	2,8	9^{00}
36	15. 7. 38	764,2	SO 1	heiter	17,0	24,8	12,9	11,8	—	27,0	6	4,5	0,25	0,9	9^{00}
37	18. 7. 38	769,5	O 1	heiter	15,5	22,5	12,5	9,9	—	33,0	6	5,5	0,5	1,5	9^{00}
38	29. 7. 38	766,7	NW 1	fast bed.	16,7	27,7	16,3	11,3	4,7	30,0	5	6,0	0,25	0,8	9^{00}
39	10. 8. 38	764,1	S 1	Regen	16,6	24,8	16,4	5,3	12,7	25,0	6	4,2	0,5	2,0	9^{00}
40	29. 8. 38	759,6	NW 3	Regen	12,8	21,4	12,7	3,1	1,8	10,0	4	2,5	0,5	5,0	9^{00}
41	31. 8. 38	757,1	N 1	bedeckt	15,4	17,3	15,1	—	17,3	11,0	4	2,7	0,75	6,8	10^{00}

Tabelle II.
Art und Herkunft der Luftmassen über Stuttgart zu den angegebenen Terminen:

1	12. 10. 37	Kühle maritime Luftmasse aus der Gegend von Schottland.
2	15. 10. 37	Mildere Meeresluft von Irland.
3	21. 10. 37	Mischluft; stark gealterte, aus den Balkangebieten und Südrußland kommende Luft.
4	12. 11. 37	Luftmassen-Gemisch, den Meeresgebieten zwischen Irland und Skandinavien entstammend.
5	24. 11. 37	Gealterte Meereswarmluft, vor 3 Tagen etwa über Portugal lagernd.
6	25. 11. 37	Mischluft, entstanden aus der unter 5 genannten Luft und kühler, etwa aus Skandinavien stammender Luft.
7	1. 12. 37	Kühle, über die Bretagne geströmte Meeresluft, in Bodennähe durch Ausstrahlung verändert.
8	9. 12. 37	Maritime Warmluft aus Südwesten (Portugal).
9	15. 12. 37	Portugiesische Meeresluft, bodengestört.
10	16. 12. 37	Reste der unter 9 genannten Luftmasse, vermischt mit kühler, über die Britischen Inseln und Nordwestfrankreich geströmter Meeresluft.
11	20. 12. 37	Luftmassenherkunft infolge flacher Druckverteilung nicht sicher feststellbar. Hauptbestandteile vermutlich aus der Richtung von Irland.
12	23. 12. 37	Mischung feuchter Biskayaluft mit gealterter Luftmasse, die seit mehr als 3 Tagen über Süddeutschland, Italien und dem Balkan lagert.
13	30. 12. 37	Kontinentale Kaltluft vom Südrand des russischen Hochdruckgebiets.
14	15. 1. 38	Gealterte, über Portugal nach Süddeutschland gelangte Tropikluft.
15	18. 2. 38	Den norwegischen Meeresgebieten entstammende Kaltluft, auf dreitägigem Umweg über Ostseestaaten und Polen gealtert.
16	28. 2. 38	Meereswarmluft (Gebiet der Bretagne).
17	5. 3. 38	Gealterte Meeresluft, vor 24 Stdn. etwa über Irland gelegen.
18	8. 3. 38	Den Gebieten zwischen Schottland und Irland entstammende Meeresluft, unter Hochdruckeinfluß degenerierend.
19	10. 3. 38	Irische Meeresluft.
20	11. 3. 38	Mischung bretonischer Meeresluft mit Nordseeluftmassen.
21	17. 3. 38	Milde Meeresluft (Bretagne).
22	21. 3. 38	Schwach bewegte, stark veränderte, aus dem westlichen Mittelmeer stammende Luft.
23	25. 3. 38	Seit mehr als 3 Tagen über dem Gebiet von Nordfrankreich und Westdeutschland alternde Luft.
24	4. 4. 38	Meereskaltluft (Irland).
25	22. 4. 38	Festlandsluft (aus den Ostseestaaten stammend).

26	27. 4. 38	Über der Ostsee veränderte Festlandskaltluft, teilweise mit skandinavischer Luft gemischt.
27	2. 5. 38	Gealterte, aus Mittelrußland über Norddeutschland geströmte Luft.
28	10. 5. 38	Über die Britischen Inseln geströmte Meeresluft, gemischt mit gealterter, über Süddeutschland lagernder Meereskaltluft (aus Skandinavien).
29	14. 5. 38	Gealterte Festlandsluft, mit etwas milderer Mittelmeerluft gemischt.
30	25. 5. 38	Irische Luft.
31	16. 6. 38	Kaltluft, aus den Gebieten zwischen Irland und Schottland stammend.
32	22. 6. 38	Bodengestörte Warmluft ohne wesentliche Bewegung, die in der Höhe aus Westen herangeführt wird.
33	23. 6. 38	Warmluft verschiedenen Ursprungs, teilweise aus der Gegend der Bretagne.
34	30. 6. 38	Kaltluft (Irland).
35	2. 7. 38	Meeresluft, von Irland über Holland nach Süddeutschland gelangt.
36	15. 7. 38	Durch die Bildung eines Hochdruckgebiets stark veränderte, vor etwa 4 Tagen über Irland gelegene Meeresluftmasse.
37	18. 7. 38	Den irischen Meeresgebieten entstammende Luft.
38	29. 7. 38	Bretonische Meeresluft.
39	10. 8. 38	Schwach bewegte, aus Nordwestfrankreich stammende feuchte Luft.
40	29. 8. 38	Meeresluft; vor etwa 2 Tagen aus Irland und Nordengland nach Norddeutschland gelangte Luft, unter antizyklonalem Einfluß alternd.
41	31. 8. 38	Meereskaltluft, über die schottischen Meeresgebiete nach Deutschland gelangt.

Es sollen den Erfordernissen entsprechend auch weiterhin Untersuchungen der Luft auf Jodgehalt durchgeführt und die Ergebnisse an dieser Stelle veröffentlicht werden.

Trennung des Mangans von Aluminium- und Eisensalzen und die maßanalytische Bestimmung dieser Metalle.

Von

Studienrat **Wilhelm Daubner.**

Mitteilung aus dem tonchemischen Versuchslaboratorium der Staatlichen Keramischen Fachschule Landshut i. B.

[Eingegangen am 24. Januar 1939.]

Aus einem aliquoten Teil der salzsauren, Eisen, Aluminium und Mangan enthaltenden Lösung bestimmt man nach meinem früher an-

gegebenen Verfahren[1]) das dreiwertige Eisen durch Reduktion mit Jodwasserstoff in der Siedehitze und Messung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.

Für die Aluminiumbestimmung benötigt man eine essigsaure Lösung von tertiärem Ammoniumarsenat, deren Herstellung ebenfalls in der genannten Abhandlung beschrieben ist. In die neutrale oder schwach essigsaure Salzlösung der drei Metalle (salzsaure Lösungen werden durch Zugabe von Ammoniumacetat bis zur Orangefärbung des zugesetzten Indikators Methylorange essigsauer) gibt man gleiche Mengen dieser Arsenatlösung und erhitzt bis zum Aufkochen. Nach kurzem Absitzen des Niederschlages [$Fe_2(HAsO_4)_3$ und $AlAsO_4$] filtriert man noch heiß durch einen Heißwassertrichter und wäscht einmal mit heißem, zur Hälfte mit Wasser verdünntem Fällungsmittel aus. Im Filtrat befindet sich das gesamte Mangan; da die Trennung in 5%iger Essigsäure vorgenommen wird, ist sie vollkommen. Nach Auswaschen des Niederschlages mit 80%igem Äthylalkohol bestimmt man das bei der Reduktion der Arsenate mit Jodwasserstoff abgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Für die Berechnung des Aluminiums ist bei Verwendung der gleichen Thiosulfatlösung die Menge davon zu nehmen, die nach Abzug des Vierfachen der bei der Eisenbestimmung verbrauchten Menge[2]) von dem Gesamtverbrauch übrigbleibt.

Handelt es sich nur um die Bestimmung von Aluminium, so reduziert man mit Schwefeldioxyd das dreiwertige Eisen zu zweiwertigem und fällt das Aluminium in der Siedehitze aus der durch Zusatz von Ammoniumacetat essigsauer gemachten Lösung mit der vorgeschriebenen Ammoniumarsenatlösung. Auf diese Weise erhält man nur Aluminiumarsenat ($AlAsO_4$), auch bei Anwesenheit von Eisensalzen; dieses Verfahren gestattet z. B. die direkte Bestimmung der Tonerde in Silicaten, ohne daß eine Eisentrennung vorgenommen werden muß.

Das manganhaltige Filtrat von der Eisen- und Aluminiumfällung wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft und nach Zusatz von einigen Tropfen 4 n-Schwefelsäure zu gleichen Teilen mit konz. Schwefeldioxydlösung versetzt (Reduktion von fünfwertigem Arsen zu dreiwertigem). Nach einstündigem Stehen dampft man zur Trockne ein und verjagt durch leichtes Glühen die Ammoniumsalze und das Arsentrioxyd. Den Rückstand nimmt man mit warmer Salzsäure auf und konzentriert durch Eindampfen, um entstandenes Chlor zu vertreiben. Jetzt ist die Lösung für die nun folgende Manganbestimmung geeignet. Als Bestimmungsform wird das Manganoammoniumarsenat gewählt ($MnNH_4AsO_4$).

---

[1]) Angew. Chem. **49**, 137 (1936); vgl. diese Ztschrft. **108**, 353 (1937). — [2]) Nur bei Verwendung eines Heißwassertrichters, sonst wie früher angegeben die 3,89fache Menge.

Diese Verbindung entsteht nur dann eindeutig, wenn bei der Fällung die reagierenden Stoffe in bestimmten Konzentrationen einwirken können ($As_2O_5 = 0{,}2$, NH_4Cl 2—3%). Praktisch wird man sich also für die Manganbestimmung eine Lösung von Orthoarsensäure bereiten, die in bezug auf Arsenpentoxyd 0,4, in bezug auf Ammoniumchlorid 4%ig ist.

Die zuletzt erhaltene schwach salzsaure Manganlösung versetzt man demnach mit demselben Volumen der vorrätigen Arsensäure unter Berücksichtigung des Fällungsvolumens (für 1 *mg* Mangan 5 *ccm*) und fällt das Mangan tropfenweise mit n-Ammoniaklösung, bis die Manganlösung schwach nach Ammoniak riecht. Um alles entstandene Manganoammoniumarsenat in unlösliche Form zu bringen, gibt man unter Umrühren $^2/_5$ des Fällungsvolumens 100%igen Äthylalkohol tropfenweise hinzu und läßt völlig erkalten. (Bei Zugabe von Alkohol tritt Erwärmung ein.) Nach erfolgter Filtration wäscht man zwei- bis dreimal mit 90%igem Äthylalkohol, an dessen Stelle jederzeit gewöhnlicher Brennspiritus verwendet werden kann; in das Fällungsglas gibt man hierauf das Filter mit dem Niederschlag und setzt eine Lösung von Kaliumjodid in 2,5 n-Salzsäure hinzu (bis zu 30 *mg* Mangan 2 *g* Kaliumjodid, gelöst in 50 *ccm* 2,5 n-Salzsäure). Nach 5 Min. langem Stehen wird mit Thiosulfatlösung titriert. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 0,0027465 *g* Mangan[1]) (Mn = 54,93).

Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist aus folgenden Analysenergebnissen ersichtlich. Zur Verwendung gelangten durchsichtige Krystalle von Manganosulfat ($MnSO_4 . 4\,H_2O$).

Angewendete Menge	Thiosulfatlösung		Mangan		Differenz
			berechnet	gefunden	
	Normalität	*ccm*	%	%	%
0,1258	0,098015	11,51	24,63	24,63	± 0,00
0,1287	0,098015	11,77	24,63	24,62	— 0,01
0,0526	0,098015	4,81	24,63	24,62	— 0,01

[1]) In der gleichen Weise kann nach erfolgter Trennung von den übrigen Elementen mit Schwefelammonium das Magnesium mit derselben Arsenlösung als Magnesiumammoniumarsenat gefällt und bestimmt werden. 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung entspricht 0,001216 *g* Magnesium (Mg = 24,32). Wie bei Mangan zeigen sich auch hier nur Abweichungen von höchstens 0,01%.

Colorimetrische Bestimmung des Cers.

Von

Eugen Plank.

[Eingegangen am 6. März 1939.]

Die Methode zur colorimetrischen Bestimmung des Cers von E. Benz[1]) ist schon lange bekannt, ist jedoch wegen ihrer Umständlichkeit wenig benutzt worden. Neuerdings hat F. M. Schemjakin[2]) ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Cer angegeben; die Ergebnisse werden jedoch durch viele Ionen und Luftsauerstoff beeinträchtigt.

Nach meinen Beobachtungen ist eine oxydierte, Kaliumcarbonat im Überschuß enthaltende Cerosalzlösung so stark gefärbt, daß auf diesem Weg eine colorimetrische Bestimmung durchführbar ist. Wird nämlich zu einer wäßrigen Cerosalzlösung Kaliumcarbonat zugesetzt, so entsteht ein weißer Niederschlag (Cerocarbonat), der in konz. Kaliumcarbonatlösung löslich ist, da Kaliumcerocarbonat gebildet wird. Diese farblose Lösung wird aber schon beim Vermischen schwach gelb, da ein geringer Teil der gelösten Verbindung infolge der Einwirkung von Luft sofort zu Kaliumpercericarbonat oxydiert wird[3]). Bei ruhigem Stehen wird entsprechend der Cermenge der Farbton der Lösung immer tiefer gelb bis braunrot; schneller aber erfolgt die Oxydation, wenn man die Lösung mit Luft oder mit Sauerstoff schüttelt.

Der Cergehalt einer solchen Lösung ist leicht bestimmbar, wenn man sie mit einer Stammlösung im einfachen Colorimeter vergleicht. Noch einfacher wird das Verfahren, wenn ein Pulfrich-Stufenphotometer zur Verfügung steht und somit eine Vergleichslösung überflüssig wird.

Kaliumpercericarbonat ist eine sehr stark färbende Verbindung; somit ist es möglich, auch sehr geringe Cermengen auf diesem Weg zu bestimmen. Ist die Cermenge groß, so muß die Lösung entsprechend verdünnt werden.

Versuche.

Die Versuche führte ich mit einem Pulfrich-Stufenphotometer aus ohne Anwendung einer Vergleichslösung.

Die Vorversuche ergaben, daß der Farbton je nach dem Cergehalt sehr verschieden ist, und so untersuchte ich zuerst die Frage, ob der Farbton der Cerkonzentration proportional ist, ob also das Beersche Gesetz gültig ist. Ich bestimmte also die Lichtabsorption einer oxydierten

[1]) Angew. Chem. **15**, 297, 300 (1902); vgl. diese Ztschrft. **42**, 445 (1903). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 1090 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3551 (1935). — [3]) A. Job, Compt. rend. **128**, 1098 (1899). Job erhielt Kaliumpercericarbonat in dunkelroten Krystallen, entsprechend der Zusammensetzung $Ce_2(CO_3)_3O_3 \cdot 4\,K_2CO_3 \cdot 12\,H_2O$.

Cerlösung bei verschiedenen Wellenlängen und wiederholte diese Messungen mit einer Lösung anderer Konzentration. Aus den Messungsergebnissen berechnete ich die Extinktionskoeffizienten und zeichnete deren Logarithmen in Abhängigkeit von den Wellenlängen auf Millimeterpapier. Die Kurven der Lösungen verschiedener Konzentration laufen parallel (siehe Abb. 54), mithin stehen die Extinktionskoeffizienten in demselben Verhältnis wie die Konzentrationen; das Beersche Gesetz ist also für diese Lösungen gültig.

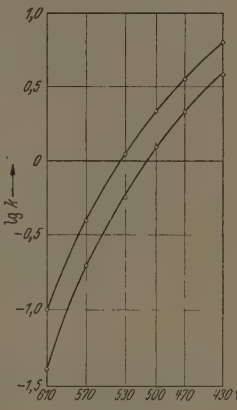

Abb. 54.

Die ermittelten Kurven sind die sogenannten „typischen Farbkurven" der Kaliumpercericarbonat-Lösungen, aus denen ersichtlich ist, daß kurzwelliges Licht von der Lösung am wenigsten durchgelassen wird. Zur Messung der Lichtdurchlässigkeit bzw. der Konzentration ist demnach das Zeiss-Filter S 43 am geeignetsten, und darum wurden in der Folge alle Messungen mit Zwischenschaltung dieses Filters durchgeführt.

Bevor die eigentlichen Messungen begonnen wurden, mußte noch eine Schwierigkeit beseitigt werden, nämlich die möglichst schnelle und vollkommene Oxydation des Cers. A. Job[1]) berichtet zwar, daß eine Cerosalzlösung, mit Wasserstoffsuperoxyd zu Percerisalz oxydiert, monatelang unverändert bleibt, doch ist die Oxydation für analytische Zwecke so nicht durchführbar. Wird wenig Wasserstoffsuperoxyd verwendet, bleibt die Lösung zwar klar, aber die Oxydation ist nicht mit Sicherheit vollständig; gibt man mehr Wasserstoffsuperoxyd zur Lösung, dann wird sie gleich trübe und es fällt Cerperoxydhydrat als Niederschlag aus. Ich wählte darum die Oxydation mit Sauerstoff, indem ich die mit überschüssiger konz. Kaliumcarbonatlösung versetzte Cerosalzlösung auf ein bestimmtes Volumen ergänzte und in einem Schüttelgefäß mit Sauerstoff schüttelte. Dies wurde so durchgeführt, daß nach dem Einfüllen der Lösung durch Rohr a des Schüttelgefäßes (siehe Abb. 55) das Rohr mit einem Gasometer verbunden und aus diesem 1—2 Min. lang Sauerstoff durchgeleitet wurde. Dann wurde Rohr b verschlossen und die

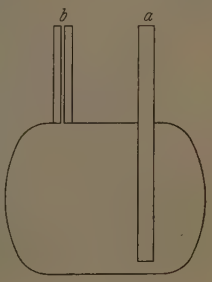

Abb. 55.

[1]) Compt. rend. **126**, 246 (1898); **128**, 1098 (1899).

unter geringem Sauerstoffdruck gestellte Lösung geschüttelt. Aus den Versuchen ergab sich, daß die Oxydation binnen 10—15 Min. beendet ist. Nach erfolgter Oxydation wird das Schüttelgefäß gekippt, wobei die Lösung durch Rohr b in die Meßküvette fließt.

Um die Änderung der Lichtabsorption mit der Konzentration zu bestimmen, bereitete ich eine Cerosulfatlösung, deren Cergehalt genau bestimmt wurde. 1 *ccm* dieser Lösung enthielt 4,032 *mg* Cer. Die zur Ausführung nötige Kaliumcarbonatlösung wurde so bereitet, daß 100 *g* Kaliumcarbonat in 100 *ccm* gelinde erwärmtem Wasser gelöst wurden; nach dem Erkalten wurde blank filtriert.

Zu jeder Bestimmung wurde von der Cerlösung ein bestimmtes Volumen mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung versetzt und nach der Oxydation die Lichtdurchlässigkeit in einer 2,5 *mm*- oder 50 *mm*-Küvette bestimmt. Ist der Cergehalt der Lösung größer als 0,2 *mg* je *ccm*, so ist 2,5 *mm* die entsprechende Schichtdicke; es muß aber eine 50 *mm*-Küvette verwendet werden, wenn die Cerkonzentration 0,2—0,02 *mg* je *ccm* ist.

Die gemessenen Extinktionen und die daraus berechneten Extinktionskoeffizienten verschiedener Cerlösungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Schichtdicke und Filter	Ce *mg/ccm*	Mittel der abgelesenen Extinktionen	Extinktionskoeffizient k	k berechnet für 1 *mg* Ce/*ccm*
	2,016	1,61	6,45	3,19
	1,612	1,29	5,16	3,20
2,5 *mm*	1,209	0,98	3,92	3,24
	0,806	0,65	2,60	3,22
S 43	0,403	0,32	1,30	3,22
	0,201	0,16	0,64	3,18
	0,161	0,122	0,49	3,06
	0,12	1,66	0,33	2,75
50 *mm*	0,10	1,435	0,287	2,87
	0,08	1,158	0,231	2,88
S 43	0,04	0,610	0,122	3,05
	0,02	0,278	0,056	2,80

Zeichnet man die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Konzentration auf Millimeterpapier, so erhält man für die beiden Küvetten je eine in den Nullpunkt laufende Gerade als einen Beweis der linearen Funktion, also der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes.

In der letzten Spalte der Tabelle stehen die berechneten Extinktionskoeffizienten, bezogen auf 1 *cm* Schichtdicke und eine Konzentration von

1 *mg* Ce/*ccm*. Die Werte sind konstant; die geringe Abweichung ist eine Folge der begrenzten Meßgenauigkeit. Der konstanten Werte wegen ist der Cergehalt einer Lösung leicht zu berechnen.

Zur Ausführung einer colorimetrischen Cerbestimmung ist also folgender Weg zu befolgen: Die möglichst schwach saure Cerlösung wird mit überschüssiger, sehr konzentrierter K_2CO_3-Lösung versetzt, mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen ergänzt und durch Schütteln mit Sauerstoff oxydiert, bis die Farbe unverändert bleibt. Die oxydierte Lösung wird in eine 2,5 *mm*- oder 50 *mm*-Küvette gefüllt und im Pulfrich-Stufenphotometer unter Anwendung des Zeiss-Filters S 43 die Extinktion (negativer Logarithmus der Lichtdurchlässigkeit) bestimmt. Der Extinktionswert, dividiert durch die in Zentimetern gemessene Schichtdicke der Lösung, ergibt den Extinktionskoeffizienten. Wurde eine 2,5 *mm*-Küvette zur Messung benutzt, so wird der Extinktionskoeffizient, durch 3,2 dividiert, den Cergehalt der Lösung in *mg*/*ccm* angeben. Wenn die 50 *mm*-Küvette verwendet worden ist, so ist der Extinktionskoeffizient durch 2,9 zu dividieren.

Endlich soll noch bemerkt werden, daß die Cerbestimmung auf diesem Weg neben Fe, Co, Ni, Cr, V, Pr, Nd, Er, Au und Pd nicht direkt ausgeführt werden kann, da diese mit überschüssiger konz. Kaliumcarbonatlösung gefärbte Lösungen liefern. Die anderen Ionen fallen entweder als Niederschläge aus oder bilden lösliche, jedoch farblose Komplexe. Wenn arsenige Säure zugegen ist, wird Cero-Ion nur zu Ceri-Ion oxydiert, und da dieses durch Luft bzw. Sauerstoff nicht zu einer Perceriverbindung oxydiert werden kann, so müssen Cerisalze — falls solche vorliegen — immer in Cerosalze übergeführt werden.

Versuche, das Cer auch neben den störenden Ionen colorimetrisch zu bestimmen, sind im Gange.

Budapest, Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.

Die Bestimmung des Kupfers im Rauhfutter nach der Diäthyldithiocarbamat-Methode.

Von

Folke Nydahl.

[Eingegangen am 27. Februar 1939.]

Metallverbindungen der Dithiocarbaminsäure, der Mono- und Dialkyldithiocarbaminsäuren wurden von M. Delépine[1]) dargestellt und untersucht. Mehrere von diesen Verbindungen sind ausgezeichnet durch

[1]) Compt. rend. **146**, 981 (1908). Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**, 643 1908).

intensive Farbe, Schwerlöslichkeit in Wasser und große Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von solchen Reagenzien wie starken Säuren, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Natriumhydroxyd. Sie sind mehr oder weniger leicht durch organische Lösungsmittel aus den wäßrigen Lösungen extrahierbar. Delépine[1]) hat auch Dialkyldithiocarbaminsäuren als qualitative Reagenzien auf Kupfer und Eisen benutzt.

1. Verschiedene Modifikationen der Carbamatmethode.

T. Callan und J. A. R. Henderson[2]) haben die Diäthyldithiocarbaminsäure in der Form ihres Natriumsalzes zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers benutzt. Beim Zusatz dieses Reagenses zu sehr verdünnten Kupferlösungen wird eine goldbraune Farbe erhalten, in konzentrierteren Lösungen eine braune Fällung. Diese besteht nach der Angabe der Verfasser aus dem normalen Kupfersalz der Diäthyldithiocarbaminsäure. Die Farbe tritt bei einer Konzentration von 1 γ Cu/100 *ccm* sehr schwach hervor, ist aber deutlich in der doppelten Konzentration und sehr intensiv bei 100 γ Cu/100 *ccm* zu beobachten. Für welche Schichtdicke dieses gilt, ist nicht angegeben. Im letzten Fall kann man eine schwache Trübung beobachten. Die Farbe, die von der Reaktion der Lösung unabhängig ist, wird in Neßlerröhren mit Standardlösungen verglichen.

Alkalien und alkalische Erden sollen keinen Einfluß auf die Analyse haben. Von den übrigen Metallen, die in Konzentrationen von 1—20 *mg/l* untersucht worden sind, geben eine weiße Trübung Al, Sb, Bi, Cd, Pb, $Hg^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$ und Zn, während eine mehr oder weniger gefärbte Trübung oder eine klare, farbige Lösung mit Co, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, Ni, Ti, U, Cr, Mn und Ag erhalten wird. Die Verfasser untersuchten näher die Kupferbestimmung in Gegenwart von Eisen, Blei und Zink und fanden dabei, daß Eisen und Blei durch Fällen mit einem Überschuß von Ammoniak aus der Lösung entfernt werden muß, während das Zink in ammoniakalischer Lösung nicht stört.

Während F. Grendel[3]) die obige Methode zur Bestimmung von Kupfer, das zuerst elektrolytisch abgeschieden war, gebraucht hat, ist es L. A. Haddock und N. Evers[4]) gelungen, den störenden Einfluß des Eisens zu vermeiden, indem sie die Bestimmung in ammoniakalischer, citrathaltiger Lösung durchführten. Diese Verfasser fanden nämlich im Gegensatz zu Callan und Henderson, daß das Eisen nicht als Ferri-

[1]) Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**, 652 (1908). — [2]) Analyst **54**, 650 (1929); vgl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930); in diesem Bericht muß es auf S. 138, Zeile 7 von unten, statt Kupferdiäthyldithiocarbonat Kupferdiäthyldithiocarbamat, bzw. Zeile 10 von unten statt Natriumdiäthyldithiocarbonat Natriumdiäthyldithiocarbamat heißen. — [3]) Pharm. Weekblad **67**, 913 u. 1345 (1930); vgl. diese Ztschrft. **97**, 47 (1934). — [4]) Analyst **57**, 495 (1932); vgl. diese Ztschrft. **97**, 47 (1934).

hydroxyd abgeschieden werden darf, weil dieses immer wesentliche Mengen von Kupfer adsorbiert, was auch von der allgemeinen analytischen Erfahrung bestätigt wird. Die Bestimmung wurde in einer Lösung ausgeführt, die in 80 *ccm* 2 *g* Citronensäure, 10 *mg* Natriumdiäthyldithiocarbamat und Ammoniak bei einem p_H-Wert, der nicht unter 9 lag, enthielt. Die Kupferverbindung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Kohlenstofftetrachlorid extrahiert. Der Extrakt wurde mit Standardlösungen, die in der gleichen Weise zubereitet waren, im Lovibond-Tintometer verglichen. Folgende Substanzen sollen angeblich nicht stören: Alkalimetalle, Alkalinitrate äquivalent mit 0,75 *mg* NO_3', Natriumphosphat äquivalent mit 0,25 *g* P_2O_5, Calciumphosphat äquivalent mit 0,3 *g* $Ca_3(PO_4)_2$, 0,1 *g* Eisen, 0,2 *g* Aluminium und 0,1 *g* Zink. Das Eisen muß in dreiwertiger Form vorliegen. Dreiwertiges Chrom stört nicht, wenn man die citronensaure Lösung zuerst kocht, ehe sie alkalisch gemacht wird. In Gegenwart von Mangan muß Schwefeldioxydlösung zugesetzt werden, ehe die Lösung ammoniakalisch gemacht wird. Eisen darf dann nicht anwesend sein. Die Verfasser erklären jedoch, daß Mangan eine schwache Rotfärbung des Kohlenstofftetrachlorids verursacht. Bei Gegenwart von Zinn, aber in Abwesenheit von Eisen und anderen Metallen kann die Bestimmung in natronalkalischer Lösung ausgeführt werden.

W. D. Mc Farlane[1]) hat die Carbamatmethode zu Kupferbestimmungen in biologischem Material benutzt. Das Eisen wurde in einigen Fällen durch Zusatz von Natriumpyrophosphat getarnt, das mit Eisen eine schwach dissoziierte Verbindung gibt. Die Methode ist in Gegenwart von Eisenmengen, die größer sind als 1,75 *mg*, nicht geprüft worden. In Gegenwart von größeren Mengen Calciumphosphat, z. B. bei Milchanalysen, konnte dieses Verfahren nicht benutzt werden, weil ein Teil des Kupfers mit dem Calciumphosphat ausfiel, wenn die Lösung alkalisch gemacht wurde. Die Einwirkung anderer Metalle wurde nicht untersucht.

Die vorliegende Untersuchung beabsichtigte, durch ein Studium der verschiedenen Phasen der Analysenmethodik diese tunlichst zu vereinfachen. Ferner wurde die Möglichkeit untersucht, Störungen durch gewisse Elemente zu beseitigen oder die Größe dieser Störungen zu schätzen. In erster Reihe wurde dabei Rücksicht genommen auf die Brauchbarkeit der Methode zur Analyse von Rauhfutter.

2. Reagenzien und Apparatur.

Um den Blindwert der Reagenzien zu vermindern, wurden folgende Chemikalien durch Destillation in Ganzglasapparatur gereinigt: destilliertes Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak und Kohlenstofftetrachlorid. Gebrauchtes Kohlenstofftetrachlorid wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit $^1/_{10}$ des Volumens an konz. Schwefelsäure ge-

[1]) Biochem. Journ. **26**, 1022 (1932); vgl. diese Ztschrft. **101**, 71 (1935).

reinigt. Darauf wurde mit Wasser gewaschen, mit Calciumoxyd getrocknet und destilliert.

Carbamatlösung: 0,10 *g* Natriumdiäthyldithiocarbamat wurde in 100 *ccm* Wasser gelöst.

Citratlösung: 200 *g* Citronensäure (1 H_2O) wurden in etwa 200 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wurde unter Abkühlen mit 250 *ccm* 25%igem Ammoniak versetzt und auf 1 *l* verdünnt.

Kupferstandardlösung: 3,143 *g* Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5 H_2O$) wurde in 0,1 m-Schwefelsäure zu 1 *l* gelöst. 5 *ccm* dieser Lösung wurden mit 0,1 m-Schwefelsäure auf 1 *l* verdünnt. 1 *ccm* dieser Lösung enthielt 4 γ Cu (oder mit einem Fehler von 0,1%: 5 γ CuO).

Die Extinktionsmessungen wurden in einem Zeiss-Pulfrichphotometer ausgeführt.

3. Die Absorption des Lichtes in einer Kohlenstofftetrachloridlösung von Kupferdiäthyldithiocarbamat.

Auf die unten zu beschreibende Weise wurde eine Kohlenstofftetrachloridlösung von Kupferdiäthyldithiocarbamat mit einer Konzentration von etwa 40 γ Cu in 15 *ccm* dargestellt. Die Lichtabsorption bei verschiedenen Wellenlängen wurde in einer Schichtdicke von 3 *cm* im Pulfrichphotometer gemessen. Hier wie in der Folge sind die mitgeteilten Extinktionswerte Mittel von sechs Ablesungen.

Tabelle I.

Filter, Zeiss Nr.	Wellenlänge des Filterschwerpunktes $m\mu$	Extinktion, Schichtdicke 3 *cm*
S 75	750	0,003
S 72	729	0,020
S 66, 6/3,5	666	0,097
S 61	619	0,137
S 57	572	0,159
S 55, 0/1,7	550	0,198
S 53	530	0,266
S 50	494	0,528
S 47	463	1,09
S 43	434	1,58

Aus den Resultaten in Tab. I geht hervor, daß die Lichtabsorption im Bereich von 750—434 mμ ein Maximum bei 434 mμ erreicht, weshalb diese Wellenlänge bei den weiteren Bestimmungen benutzt worden ist.

4. Die Verteilung des Kupferdiäthyldithiocarbamates zwischen wäßriger Lösung und Kohlenstofftetrachlorid.

Eine colorimetrische Bestimmung der Kupferverbindung unmittelbar in der wäßrigen Lösung ist nicht zu empfehlen, da allzu viele Faktoren in

diesem Falle störend wirken. Die Lösung ist beispielsweise oft mehr oder weniger von Ferricitratkomplexen gelb gefärbt, wenn Citronensäure zur Tarnung des Eisens benutzt wird. Die Kupferverbindung muß darum mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert werden. Während Haddock und Evers Kohlenstofftetrachlorid dazu benutzt haben, hat McFarlane Amylalkohol verwendet; er erklärt Kohlenstofftetrachlorid als nicht geeignet, ohne die Ursache anzugeben.

Eigene Untersuchungen zeigen, daß das Kohlenstofftetrachlorid in diesem Fall sehr geeignet ist. Die Vorteile dieses Lösungsmittels sind: 1. Geringere Löslichkeit in Wasser. 2. Größere Differenz im spezifischen Gewicht gegenüber Wasser. Aus 1. folgt, daß eine wäßrige Lösung mit einer gewissen zugesetzten Menge Kohlenstofftetrachlorid ausgeschüttelt werden kann, ohne daß eine kleinere Variation der Wassermenge eine erwähnenswerte Veränderung des Volumens der Kohlenstofftetrachloridphase und also deren Konzentration verursacht. Aus 2. folgt, daß die Trennung der Flüssigkeiten nach dem Schütteln schneller vor sich geht. Endlich ist es in den meisten Fällen von Vorteil, das organische Lösungsmittel als untere Schicht im Scheidetrichter zu haben.

25 *ccm* Kupferstandardlösung (= 100 γ Kupfer) wurden in einem 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit 10 *ccm* Citratlösung und 4 m-Ammoniaklösung bis zur stark alkalischen Reaktion gegen Phenolphthaleinpapier versetzt. Nach Verdünnen auf etwa 50 *ccm* wurden 10 *ccm* Carbamatlösung zugesetzt; nun wurde alles in einen 100 *ccm*-Scheidetrichter, der 15,00 *ccm* Kohlenstofftetrachlorid enthielt, übergeführt. Der Erlenmeyerkolben wurde mit 5 *ccm* Wasser nachgespült. Der Scheidetrichter wurde 300mal kräftig geschüttelt. Das Kohlenstofftetrachlorid wurde durch ein 5,5 *cm*-Filter (S & S 589 Schwarzband) filtriert und in einer 25 *ccm*-Glasstöpselflasche aufgefangen. Darauf wurden noch einige Tropfen Kohlenstofftetrachlorid zu dem Trichterinhalt zugesetzt; nun wurde sogleich abgelassen, um den Hahn und das Trichterrohr auszuspülen. Die Extraktion wurde noch einmal mit 15 *ccm* Kohlenstofftetrachlorid wiederholt. Die Ergebnisse waren folgende:

1. Extraktion: Extinktion, 1 *cm* Schichtdicke, $= 1{,}30 \pm 0{,}01$.
2. Extraktion: Extinktion, 3 *cm* Schichtdicke, $= 0{,}003 \pm 0{,}003$.

Daraus geht hervor, daß die Menge, die in der Wasserphase zurückbleibt, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt und es daher nicht nötig ist, wie Haddock und Evers wiederholte Ausschüttelungen vorzunehmen.

Um die Abhängigkeit der Extraktion von der Anzahl der Umschüttelungen zu untersuchen, wurden noch zwei Versuche wie oben ausgeführt, aber mit 25- bzw. 100maligem Umschütteln. Die Ergebnisse gehen aus Tab. II (S. 320) hervor.

Tabelle II.

Anzahl der Umschüttelungen	Extinktion im zweiten Extrakt, Schichtdicke 3 *cm*	% der Gesamtextinktion (3 . 1,30 = 3,90)
300	0,003	0,08
100	0,027	0,7
25	0,73	19

Weiterhin wurde die Lösung stets 200 bis 300mal geschüttelt, was etwa 1 Min. in Anspruch nimmt.

5. Die Gültigkeit der Gesetze von Lambert und Beer.

Haddock und Evers fanden, daß die Farbe des Kupferdiäthyldithiocarbamates in Kohlenstofftetrachlorid nicht proportional der Konzentration war, wenn in einem Lovibond-Tintometer verglichen wurde. McFarlane fand dagegen sehr gute Proportionalität in amylalkoholischer Lösung.

Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes soll so untersucht werden, daß man die Extinktion verschiedener Verdünnungen derselben Standardlösung in verschiedenen Schichtdicken bestimmt. Es ist indessen in diesem Fall wertvoller, die Beziehung zwischen der Extinktion und den zugesetzten Mengen Kupfer zu kennen. In diese Beziehung werden dann auch die Veränderungen der Konzentration einbezogen, die z. B. durch das Verdampfen des Kohlenstofftetrachlorids und dessen Löslichkeit in Wasser entstehen.

Wie unter 4. beschrieben, wurden Kohlenstofftetrachloridlösungen verschiedener Kupferkonzentration dargestellt, deren Extinktion gemessen wurde. Die in Tab. III mitgeteilten Extinktionswerte sind für den Blindwert der Reagenzien, 0,016 in 1 *cm* Schichtdicke, korrigiert. E_3 ist die Extinktion in 3 *cm* Schichtdicke, E_1 in 1 *cm* Schichtdicke oder der Extinktionskoeffizient, während E_γ der aus diesen Werten berechnete Extinktionskoeffizient für 1 γ Kupfer in 1 *ccm* ist. Hierbei ist angenommen worden, daß das Volumen des Kohlenstofftetrachlorids auch nach dem Ausschütteln 15,00 *ccm* ausmacht.

Tabelle III.

Zugesetzte Menge Cu in γ	E_3	E_1	E_γ
8	0,326	—	0,204
16	0,640	—	0,200
32	1,27	—	0,199
64	—	0,850	0,199
100	—	1,30	0,195

Wie aus Tab. III (S. 320) hervorgeht, nimmt E_γ mit steigenden Kupfermengen etwas ab, aber die Abweichung vom Mittelwert ist in keinem Fall größer als $\pm 2\%$. Man kann also diesen Wert zum Ausrechnen der Analysen benutzen, wenn größere Genauigkeit nicht erforderlich ist. Im entgegengesetzten Fall muß man zwischen den empirisch gefundenen Werten interpolieren.

6. Einwirkung von Eisen und Mangan.

Wie schon erwähnt wurde, haben Haddock und Evers das Eisen getarnt durch Ausführung der Reaktion in citrathaltiger Lösung bei einem p_H-Wert, der nicht unter 9 sein soll.

Diese Verfasser haben sich indessen eines in Abhandlungen über Spurenanalysen leider allzugewöhnlichen Irrtums schuldig gemacht. Um die Methode zu prüfen, benutzen sie eine, wie sie annehmen, nicht völlig kupferfreie Eisenchloridlösung. Sie bestimmen ihren „Kupfergehalt" mit der zu prüfenden Methode, setzen eine bekannte Menge Kupfer zu und untersuchen, ob die Methode die berechnete Gesamtsumme gibt. Wenn dies der Fall ist, nehmen sie die Methode als richtig an. Das ist aber offenbar ein Fehlschluß, denn die Methode kann mit einem konstanten additiven Fehler behaftet sein. Sie muß daher an Eisenlösungen von genau bekanntem Kupfergehalt geprüft werden[1]).

Eigene Versuche zeigten, daß die Methode tatsächlich mit einem Fehler oben angedeuteter Art behaftet war. Eine Lösung von 1,0 *g* manganfreiem EisenIII-chlorid ($FeCl_3 . 6 H_2O$) in 100 *ccm* 0,025 m-Schwefelsäure wurde durch Extraktion mit Diphenylthiocarbazon in Kohlenstofftetrachlorid nach Hellmut Fischer und Grete Leopoldi[2]) von einem etwaigen Kupfergehalt befreit, worauf die Lösung ein paarmal mit Kohlenstofftetrachlorid gewaschen wurde. Etwa gebildetes Ferroeisen wurde durch Einleiten von mit Bromdämpfen gemengter Luft oxydiert. Der Überschuß des Broms wurde durch Kochen entfernt. 20 *ccm* dieser Lösung wurden mit 10 *ccm* Citratlösung und wechselnden Mengen Ammoniak versetzt und dann auf etwa 50 *ccm* verdünnt. Darauf wurden 10 *ccm* Carbamatlösung zugesetzt und es wurde mit 15,00 *ccm* Kohlenstofftetrachlorid extrahiert. In zwei Fällen wurde zweimal extrahiert. Der p_H-Wert der Lösung wurde approximativ aus folgender Gleichung berechnet:

$$p_H = 9{,}2 + \log \frac{\text{Konz. des Ammoniaks}}{\text{Konz. der Ammoniumsalze}}$$

und wurde außerdem mit Bromthymolblaupapier kontrolliert. Der Blindwert der Reagenzien E_3 war 0,020. Die Ergebnisse in der zweiten Spalte

[1]) Man erkennt jedoch die Richtigkeit des Verfahrens, den Blindwert der Reagenzien zu korrigieren. — [2]) Wissensch. Veröffentl. Siemens-Konzern **12**, Heft 1, 52 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934).

der Tab. IV sind für diesen Wert korrigiert. Bei einem p_H-Wert von 6,5 erschien sogleich beim Zusatz der Carbamatlösung eine kräftige braune Fällung.

Aus Tab. IV ersieht man, daß das Eisen teilweise in das Kohlenstofftetrachlorid übergeht. Daß hier nicht von Kupfer, das ungeachtet des Reinigungsverfahrens in der Eisenlösung geblieben ist, die Rede sein kann, wird dadurch bewiesen, daß eine zweite Extraktion ungefähr dieselbe Extinktion gibt. Ein weiterer Beweis dafür wird unten mitgeteilt. Wenn man nun stets bei approximativ demselben p_H-Wert arbeitet und die Methode wie Haddock und Evers prüft, kommt man, obwohl irrig, zu dem Schluß, daß die Methode richtig sein muß.

Tabelle IV.

p_H-Wert approximativ	E_s	
	1. Extraktion	2. Extraktion
8,3	0,150	0,137
8,8	0,089	—
9,0	0,055	—
9,2	0,060	0,067
9,9	0,081	—

Fast ebenso wie das Eisen verhält sich auch das Mangan. Irgend ein vorteilhafter Einfluß eines Schwefeldioxydzusatzes, wie ihn Haddock und Evers vorgeschlagen haben, konnte nicht konstatiert werden.

Es stellte sich indessen heraus, daß die Verbindungen des Eisens und des Mangans mit Diäthyldithiocarbaminsäure im Gegensatz zu denen des Kupfers bei höherem p_H-Wert nicht stabil waren. Sie waren leicht aus der Kohlenstofftetrachloridlösung durch Waschen mit 0,5 m-Ammoniaklösung zu entfernen. Bei dieser Behandlung scheinen diese Metalle als Hydroxyde ausgefällt zu werden, die bei Anwesenheit genügender Mengen als eine braune Haut auf der Wandung des Gefäßes wahrgenommen werden.

Lösungen wechselnder Mengen Kupferdiäthyldithiocarbamat in Kohlenstofftetrachlorid wurden wie vorher angegeben dargestellt. Die Lösungen wurden aus dem Scheidetrichter in einen anderen Scheidetrichter, der 25 *ccm* 0,5 m-Ammoniaklösung enthielt, übergeführt und 50 bis 100mal geschüttelt. Darauf wurde die Kupferlösung abfiltriert und colorimetriert. Tab. V (S. 323) enthält einen Vergleich zwischen E_γ mit und ohne Waschen mit Ammoniak. Man sieht daraus, daß das Ammoniakwaschen keine nachweisbare Einwirkung auf die Menge der Kupferverbindung gehabt hat.

Tabelle V.

Zugesetzte Menge Cu in γ	E_γ	
	ohne Ammoniak-waschen	mit Ammoniak-waschen
4	—	0,203
8	0,204	0,202
16	0,200	0,198
32	0,199	0,198
64	0,199	0,200
100	0,195	0,195

Eine Eisen- oder Manganlösung dagegen wurde beim Schütteln mit Ammoniak vollständig entfärbt. Die in Tab. IV (S. 322) beim p_H-Wert 8,3 dargestellte Lösung von $E_3 = 0{,}150$ gab in dieser Weise nach Schütteln mit Ammoniak $E_3 = -0{,}001$, was auch beweist, daß die Eisenchloridlösung kupferfrei war. Eine Manganlösung von $E_3 = 0{,}37$ hatte nach derselben Behandlung $E_3 = -0{,}001$. Über die Kupferbestimmung in Gegenwart von Eisen und Mangan siehe im nächsten Abschnitt.

7. Prüfung der Methode an einer synthetischen Lösung der gewöhnlichsten Mineralbestandteile eines Heus.

Eine Lösung wurde bereitet, die im Liter 9,4 *g* Calciumchlorid ($CaCl_2 . 6\,H_2O$), 2,3 *g* Monokaliumphosphat, 3,7 *g* Magnesiumsulfat ($MgSO_4 . 7\,H_2O$), 0,14 *g* EisenIII-chlorid ($FeCl_3 . 6\,H_2O$), 0,06 *g* ManganII-sulfat ($MnSO_4 . 4\,H_2O$), 0,19 *g* Aluminiumchlorid ($AlCl_3 . 6\,H_2O$), 6,6 *g* Kaliumchlorid und 0,38 *g* Natriumchlorid nebst einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure enthielt. Sie wurde durch Extraktion mit Diphenylthiocarbazon in Kohlenstofftetrachlorid von Kupfer befreit und dann mit Kohlenstofftetrachlorid gewaschen. 5 *ccm* dieser Lösung entsprachen 1 *g* Heu mit 1,2% CaO, 0,6% P_2O_5, 0,3% MgO, 0,02% Fe_2O_3, 0,01% MnO, 0,02% Al_2O_3, 2,5% K_2O und 0,1% Na_2O, was als eine normale Zusammensetzung angesehen werden kann. Da jedoch Heusorten mit bis zu 0,2% MnO und 0,5% Fe_2O_3 vorkommen können (das letztere jedoch infolge Verunreinigung mit Erde), so wurde auch eine Lösung entsprechend dieser Zusammensetzung bereitet.

25 *ccm* dieser Lösungen, die 5 *g* Heu entsprachen, wurden mit wechselnden Mengen Kupfer versetzt. Die Analysen wurden wie vorher angegeben ausgeführt, wobei beachtet wurde, daß der Extrakt mit Ammoniak gewaschen wurde. Aus den Resultaten der Tab. VI (S. 324) geht hervor, daß die Methode zuverlässige Werte gibt, wenn der Kupfergehalt nicht geringer ist als 2 γ Cu in 5 *g* Heu. Wenn der Kupfergehalt weniger beträgt, so muß die Einwage vergrößert werden. Es ist in diesem Fall

auch möglich, die Genauigkeit bei den Extinktionsmessungen durch Verwendung von Mikroküvetten zu erhöhen. Diese erlauben eine mehrere Male größere Schichtdicke unter Beibehaltung desselben Flüssigkeitsvolumens. Solche Mikroküvetten standen dem Verfasser nicht zur Verfügung; sie haben sich auch bis jetzt nicht als notwendig erwiesen. In der Regel variiert nämlich der Kupfergehalt von 2—10 *mg/kg*, d. h. 10—50 γ Cu je 5 *g*. Erheblich größere Mengen Kupfer sollen jedoch in Pflanzen aus stark kupferhaltigem Boden vorkommen.

Bei der Ausführung dieser Analysen wurde während des Ausschüttelns oft eine Fällung von Magnesiumammoniumphosphat erhalten, was aber keine Einwirkung auf die Ergebnisse zu haben scheint. Die Ausführungszeit, bei der die Extinktionsmessung unberechnet blieb, beträgt etwa 6—8 Min.

Tabelle VI.

Zugesetzte Menge Cu γ	Normales Heu			Fe- und Mn-reiches Heu		
	E_3	E_1	Gefunden γ Cu	E_3	E_1	Gefunden γ Cu
2	—	—	—	0,092	—	2,3
4	0,162	—	4,0	0,166	—	4,1
8	—	—	—	0,331	—	8,2
16	0,632	—	16,0	—	—	—
32	1,27	—	32,0	1,27	—	32,0
64	—	0,851	64,0	—	—	—
100	—	—	—	—	1,31	101

In der Regel wurde die Extinktion innerhalb 1 Stde. nach der Herstellung der Lösung gemessen. In einem Fall wurde untersucht, ob die Extinktion sich während eines Tages verändert. Diese Lösung, die 4 γ Cu in 15 *ccm* enthielt, wurde in einem Dunkelzimmer aufbewahrt. Eine Veränderung der Extinktion konnte nicht nachgewiesen werden. Es ist indessen offenbar, daß — wenn man die Lösungen längere Zeit vor der Messung aufbewahren will — dies in Flaschen mit genau eingeschliffenen Stöpseln geschehen muß, um Konzentrationsveränderungen durch Verdampfen von Kohlenstofftetrachlorid zu verhindern.

8. Die Einwirkung gewisser Metallspuren.

Es kann wohl gesagt werden, daß die Pflanzen die Fähigkeit besitzen, sämtliche Grundstoffe, die im Boden vorkommen, aufzunehmen. Ein Blick auf eine Tabelle über das prozentuale Vorkommen der verschiedenen Grundstoffe in der Erdrinde zeigt jedoch, daß die meisten Grundstoffe nur in sehr kleinen Konzentrationen vorkommen. Wenn der Grund erzhaltig ist, können jedoch Spuren von z. B. derart seltenen

Metallen wie Silber und Gold in den Pflanzen nachgewiesen werden. Das muß indessen als eine Ausnahme angesehen werden.

Folgende Metalle kommen mehr oder weniger allgemein in nachweisbaren Mengen in den Pflanzen vor: Rb, Li, Sr, Ba, Zn, Cr, Ni, Co, Ti, Pb. Von diesen Elementen können die Alkalien und die alkalischen Erden die Kupferbestimmung nicht stören, weil sie farblose Dialkyldithiocarbamate liefern. Zink und Chrom stören nach Haddock und Evers nicht, am allerwenigsten in den kleinen Mengen, von denen hier die Rede ist.

Zu den folgenden Versuchen wurden Lösungen von Nickel, Kobalt, Titan, Blei und „Cer“[1]) in 0,1 n-Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt und von einem etwaigen Kupfergehalt wie oben angegeben befreit. Dann wurde untersucht, ob die Gegenwart dieser Metalle eine Färbung des Kohlenstofftetrachlorids hervorrief.

1,6 *mg* Titan oder 5 *mg* „Cerosulfat“ verursachten keine Färbung, weder in der Wasserphase noch in der Kohlenstofftetrachloridphase. 1 *mg* Blei gab unmittelbar eine weiße Fällung, die sich beim Schütteln ohne Farbe in dem Kohlenstofftetrachlorid löste.

Nickel und Kobalt gaben gelb gefärbte Extrakte, deren Extinktion aus folgender Zusammenstellung hervorgeht. Das Volumen des Kohlenstofftetrachlorids betrug 15 *ccm*:

Zugesetzt	100 γ	Ni.	$E_3 = 0{,}563$	entsprechend 14	γ Kupfer
„	10 „	„	„ $= 0{,}065$	„ 1,6 „	„
„	500 „	Co.	„ $= 1{,}01$	„ 25,5 „	„
„	50 „	„	„ $= 0{,}114$	„ 2,8 „	„

Man sieht daraus, daß — wenn Kupfer, Nickel und Kobalt in gleichen Gewichtsmengen vorliegen — Nickel einen Fehler von +14%, Kobalt einen Fehler von +6% der Kupfermenge verursacht. Die bisher nachgewiesenen Nickel- und Kobaltgehalte der Pflanzen betragen nach F. Honcamp[2]) nur den zehnten bis hundertsten Teil des Kupfergehalts, weshalb man in den meisten Fällen durch Vernachlässigung ihrer Einwirkung keinen ernsten Fehler machen dürfte. Von gewissem Interesse war es zu sehen, ob Platin die Analyse beeinflußt, da dieses Metall als Verunreinigung der Probe auftreten kann, wenn Platingefäße bei dem Veraschen der Probe und bei der Auflösung der Asche benutzt werden. 5 *mg* Platin, als Hexachloroplatesäure zugesetzt, gaben $E_3 = 0{,}10$. Eine Trübung entstand allmählich in der Wasserphase. Da die Platinmenge,

[1]) Inwieweit die seltenen Erden allgemein in den Pflanzen vorkommen, ist dem Verfasser unbekannt. Die obengenannte Cerlösung wurde aus einem Präparat bereitet, das 30% Cerisulfat, im übrigen die Sulfate anderer Metalle dieser Gruppe enthielt. — [2]) Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, I, S. 261 (1931).

die bei den obengenannten Operationen in Lösung gebracht wird, in der Regel 0,2 *mg* nicht überschreitet, ist ein nachteiliger Einfluß davon nicht zu befürchten.

9. Vorbereitung der Probe zur Analyse.

Die Heuprobe war durch Schneiden oder Mahlen genügend fein verteilt, um eine Einwage von 2—5 *g* zu gestatten, ohne daß man wesentliche Fehler durch Inhomogenität befürchten mußte. Es muß hier hervorgehoben werden, welch eine ernste Fehlerquelle die Verwendung von Mühlen mit Messingsieben ausmacht. Eine Probe fein zerschnittenes Weizenstroh wurde in einer Wiley-Mühle gemahlen, wobei die Probe das 1 *mm*-Sieb passierte. Der Kupfergehalt der Probe war vor dem Mahlen 2,0 *mg/kg*, nach dem Mahlen 9,8 *mg/kg*. Eine durch das 2 *mm*-Sieb gemahlene Heuprobe wurde wieder durch das ½ *mm*-Sieb gemahlen. Der Kupfergehalt war dadurch von 7,8 *mg/kg* auf 30,6 *mg/kg* gestiegen. Man überzeuge sich daher immer davon, daß eine Verunreinigung durch Kupfer von dieser Seite her nicht zu befürchten ist.

10. Die Auflösung der Probe.

Mehrere Versuche zeigten, daß das Veraschen der Heuprobe im elektrischen Ofen bei möglichst niedriger Temperatur und die Extraktion der Asche mit 6 m-Salzsäure immer einen zu niedrigen Kupfergehalt gab, verglichen mit den Ergebnissen der Verbrennung auf nassem Weg. Stark alkalische Aschen mit niedrigem Kieselsäuregehalt gaben etwa 5% zu niedrige Werte, während Aschen mit geringem Alkaliüberschuß und höherem Kieselsäuregehalt um bis zu 50% zu niedrige Werte gaben. Eindampfen der Asche mit Salpetersäure und erneutes Glühen bei möglichst niedriger Temperatur gaben eine völlig kohlenfreie Asche und verbesserten die Ergebnisse ein wenig. Ein Teil des Kupfers scheint trotz dauernder Behandlung mit Salzsäure auf dem Wasserbad in der Kieselsäurefällung zu verbleiben. Diese sollte man also, um alles Kupfer zurückzugewinnen, mit Flußsäure abrauchen. Da es sich indessen als erheblich einfacher erwies, die Verbrennung auf nassem Weg durchzuführen, ist diese Methode im folgenden benutzt worden.

Die Verbrennung auf nassem Weg wurde mit Salpetersäure und Überchlorsäure in Gegenwart von Schwefelsäure mit Rücksicht auf die von E. Kahane[1]) angegebenen Gründe ausgeführt. Bei den ersten Versuchen wurde die Verbrennung in einem Kolben aus klarem Quarz vorgenommen. Es zeigte sich aber später, daß Duranglaskolben genügend frei von Kupfer waren, so daß man sie benutzen kann. 2 *g* der lufttrockenen Probe wurden abgewogen und in einen 100 *ccm*-Kjeldahlkolben aus Duranglas übergeführt. Dann wurden 20 *ccm* 70%ige Salpetersäure und 2 *ccm* Schwefelsäure zugesetzt; hierauf wurde über einer

[1]) L'acide perchlorique, II. Applications. Paris 1934. Siehe auch diese Ztschrft. **111**, 14 (1937/38).

kleinen Flamme gekocht, bis die erste heftige Reaktion nachgelassen hatte. Die Dauer des Vorgangs beträgt etwa 5 Min. Nach Zusatz von 5 *ccm* 60%iger Überchlorsäure wurde weiter gekocht. Nach 10 bis 15 Min. wurde wahrgenommen, daß die Lösung plötzlich schwarz wurde, um nach einigen Minuten farblos zu werden. Das Erhitzen wurde jetzt mit größerer Flamme fortgesetzt, so daß die Überchlorsäure im Lauf von 5 Min. verdampfte und ein Ring aus kondensierter Schwefelsäure im Kolbenhals beobachtet wurde. Nach dem Abkühlen wurden 10 bis 20 *ccm* Wasser zugesetzt, wobei die inneren Wände des Kolbenhalses abgespült wurden.

Es ist vielleicht hier zu erwähnen, daß in der Literatur zu wiederholten Malen vor Explosionsgefahr bei Verwendung der Überchlorsäure zu Verbrennungen gewarnt worden ist. Nach Kahane liegt diese Gefahr hauptsächlich bei der Verbrennung fettreicher Stoffe vor. Die Salpetersäure hat dann nicht Zeit, die Fette in genügendem Grade zu zersetzen, ehe die oxydierende Wirkung der Überchlorsäure einsetzt, und eine Explosion kann die Folge davon sein. Eine solche hat aber bei diesen Analysen nicht stattgefunden.

Bei den ersten Versuchen wurden 5 *g* Probe eingewogen und mit doppelt so viel Salpetersäure und Schwefelsäure, aber derselben Menge Überchlorsäure wie oben verbrannt. Die Lösung wurde dann in einem Meßkolben auf 50 *ccm* verdünnt; dann wurde durch ein trockenes 7 *cm*-Filter filtriert. Kieselsäure und Calciumsulfat blieben auf dem Filter. Das Filter wurde zweimal gefüllt und entleert, ehe das Filtrat aufgefangen wurde. 20 *ccm* der Lösung = 2 *g* Probe wurden wie unter 7. beschrieben analysiert.

Spätere Versuche zeigten, daß das Abfiltrieren der Kieselsäure und des Calciumsulfats nur eine Komplikation bedeutete. Die Bestimmung konnte einfacher und mit derselben Genauigkeit in Gegenwart dieser Stoffe ausgeführt werden. Die nach der Verbrennung von 2 *g* Heu erhaltene wäßrige Lösung wurde im Kjeldahlkolben mit 10 *ccm* Citratlösung und Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion gegen Phenolphthaleinpapier versetzt. Dazu wurden etwa 15 *ccm* 6 m-Ammoniaklösung verbraucht. Die Lösung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit 10 *ccm* Carbamatlösung versetzt und die Analyse wie unter 7. beschrieben zu Ende geführt.

Tabelle VII.

Kupfergehalt *mg/kg*	
SiO_2 und $CaSO_4$ abfiltriert	SiO_2 und $CaSO_4$ anwesend
4,2	4,2
6,5	6,3
5,2	5,2
10,7	10,7
9,6	9,6

Tab. VII enthält einen Vergleich zwischen den beiden Methoden für die Behandlung der Probe nach dem Verbrennen. Die angeführten

Ergebnisse sind durch die Blindwerte der Reagenzien, die in beiden Fällen etwa 1 γ Cu erreicht haben, korrigiert.

11. Die Verwendbarkeit der Methode zur Analyse anderer Materialien.

Obwohl die gegenwärtige Methode speziell mit Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit zu Rauhfutteranalysen ausgearbeitet worden ist, scheint doch nichts ihrer Übertragung auf andere Materialien entgegenzustehen. Es handelt sich hier nur darum, die Einschränkungen zu beobachten, zu denen die Anwesenheit gewisser Metalle zwingt. Speziell für die Kupferbestimmung in der Milch, die in dem letzten Jahrzehnt von Interesse war, dürfte die Methode geeignet sein. Es wäre dabei allerdings nicht nötig, die Verbrennung auf nassem Weg auszuführen, da die Milch keine störende Kieselsäure enthält und leicht durch gelindes Glühen in der Platinschale vollständig verascht wird.

Uppsala, Chemisches Institut der landwirtschaftlichen Hochschule Schwedens.

Über die Verwendung von basenaustauschenden Stoffen in der analytischen Chemie I.

Von

Olof Samuelson.

[Eingegangen am 13. März 1939.]

A. Einleitung.

Bekanntlich entstehen sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analyse oft Komplikationen dadurch, daß gewisse Anionen die Bestimmung von gewissen Kationen nach allgemeinen Methoden erschweren und umgekehrt. Diese Schwierigkeiten würden sich ohne weiteres vermeiden lassen, wenn es eine allgemein verwendbare, einfache und schnelle Methode gäbe, um die Kationen von den Anionen zu trennen oder — richtiger ausgedrückt — die metallischen Kationen gegen z. B. Wasserstoff-Ionen quantitativ zu vertauschen. Man könnte dann eine Anionenlösung und eine Kationenlösung analysieren. Wenn z. B. eine Lösung von Eisen-, Magnesium-, Phosphat- und Sulfat-Ionen vorliegt, bereitet die Analyse schon recht große Schwierigkeiten, und die Fehler z. B. bei der quantitativen Bestimmung von Magnesium werden gewöhnlich recht groß. Könnte man nun diese Probelösung bequem in zwei Lösungen aufteilen, und zwar eine, die nur Eisen und Magnesium-Ionen neben einem einfachen Anion, z. B. Chlor-Ion, enthält, und eine zweite mit nur Schwefelsäure und Phosphorsäure, so würde sich die analytische Aufgabe einfach lösen lassen.

Eine Möglichkeit, dieses Problem wie es scheint ziemlich allgemein zu lösen, bietet sich nun in der Verwendung geeigneter Stoffe mit ionenaustauschenden Eigenschaften. In der vorliegenden Arbeit soll diese Möglichkeit näher erörtert werden; ferner sollen einige Beispiele über die Anwendbarkeit dieses Prinzips angegeben werden.

Soweit bekannt, ist früher in der Literatur nur einmal die Verwendung von Permutiten für analytische Zwecke beschrieben worden, und zwar von C. Kullgren[1]). Bei seinen Studien über die ionenaustauschenden Eigenschaften des Sulfitzellstoffes fand er, daß in einem Sulfitzellstoff beim Waschen mit einer großen Menge von destilliertem Wasser Kupfer angereichert wurde. Das Kupfer war als Verunreinigung im destillierten Wasser vorhanden. Durch diese Anreicherung konnte eine Kupferbestimmung ausgeführt werden. Das von Kullgren verwendete Prinzip war somit ein ganz anderes als das hier angegebene.

Die vorliegende Analysenmethodik gründet sich auf die Äquivalenz beim Ionenaustausch und auf die Schnelligkeit, mit der sich bei geeignetem Permutit das Gleichgewicht einstellt. Das Prinzip läßt sich am einfachsten durch ein Beispiel erklären. Wenn die oben angeführte Probelösung mit einem Gehalt von $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, SO_4'' und PO_4''' durch einen geeigneten, mit Wasserstoff-Ionen gesättigten Permutit filtriert und dieser dann mit ausgekochtem Wasser gewaschen wird, so erhält man in Lösung und Waschwasser zusammen den ganzen Anionengehalt der Probelösung, und zwar in Form der entsprechenden Säuren. In dieser Lösung können die Anionen entweder alkalimetrisch mit geeigneten Indikatoren oder nach den gewöhnlichen gravimetrischen Methoden bestimmt werden. Wird nun wieder der Permutit mit z. B. n-Schwefelsäure behandelt, so werden die metallischen Kationen durch die Wasserstoff-Ionen verdrängt, und es entsteht eine Lösung von Eisen- und Magnesiumsulfat, die quantitativ denselben Fe- und Mg-Gehalt hat wie die ursprüngliche Probelösung und in der sich diese Metalle ohne Schwierigkeiten bestimmen lassen. Wenn man aus besonderen Gründen die Kationen der Probelösung nicht gegen Wasserstoff-Ionen, sondern z. B. gegen Natrium-Ionen umtauschen will, so verwendet man einen mit Natrium gesättigten Permutit.

Für die praktische Verwendbarkeit der angegebenen Methode ist die Wahl eines geeigneten Permutits von ausschlaggebender Bedeutung. Die bisher bekannten anorganischen Permutite können deswegen nicht in Frage kommen, weil sie vor allem gegen Säuren unbeständig sind. Erst durch die in den letzten Jahren bekannt gewordenen organischen synthetischen Basenaustauscher, die auch gegen Säuren eine große Beständigkeit zeigen, ist überhaupt die Möglichkeit gegeben, die oben skizzierte

[1]) Svensk. Kem. Tidskr. **43**, 99 (1931).

analytische Methode praktisch durchzuführen. Diese Körper bestehen aus hochmolekularen Verbindungen, die saure Gruppen, wie Carboxyl-, Phenol- oder Sulfonsäuregruppen enthalten. Es ist ohne weiteres zu erwarten, daß Basenaustauscher, die Sulfonsäuregruppen enthalten, für die angedeuteten analytischen Zwecke die besten sein werden, da die Sulfonsäuregruppen eines Acidoides vollständig dissoziiert sind[1]). Für die Herstellung organischer Sulfonsäurepermutite sind zwei verschiedene Wege bekannt. Entweder werden hochmolekulare Verbindungen sulfoniert oder niedrigmolekulare Sulfonsäuren z. B. mit Formaldehyd zu Kunststoffen mit basenaustauschenden Eigenschaften kondensiert. Bei den zu beschreibenden Versuchen wurden Sulfonsäurepermutite verwendet, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien dargestellt wurden. Die Basenaustauscher waren gegen Säuren und Salzlösungen beständig und bildeten leicht auszuwaschende Filterschichten. Die Austauschkapazität betrug etwa 2,5 Milliäquivalente/Gramm. Über die Darstellung der Permutite soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

B. Theoretische Voraussetzungen für die Analysenmethodik.

Um die theoretischen Voraussetzungen für die angegebene Methode einfach formulieren zu können, wollen wir von einer Lösung mit den Kationen B, C — — — mit den Valenzen b, c — — — ausgehen. In dieser Lösung sollen die Kationen durch einen mit A-Ionen gesättigten Permutit gegen A-Ionen umgetauscht werden. Die Voraussetzung für einen quantitativen Umtausch geht aus der Donnan-Gleichung hervor:

$$\left[\frac{(A_f)}{(A_w)}\right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{(B_f)}{(B_w)}\right]^{\frac{1}{b}} = \left[\frac{(C_f)}{(C_w)}\right]^{\frac{1}{c}} = - - -$$

Die Indizes f und w bezeichnen die Zugehörigkeit zu der festen bzw. zu der wäßrigen Phase. Für einen quantitativen Umtausch ist erforderlich, daß B_f, C_f — — — $= 0$ ist, d. h. daß die Filterschicht so hoch ist, daß — nachdem die Lösung durchgelaufen ist — der letzte Teil des Basenaustauschers noch wie vorher mit A gesättigt ist. Ein Überschuß ist demnach notwendig, aber die angestellten Versuche zeigen, daß die erforderliche Permutitmenge kleiner ist, als man vorher hätte erwarten können. Der Ionenumtausch geht somit außerordentlich schnell vor sich. (Es gibt natürlich auch eine andere Möglichkeit für einen quantitativen Umtausch, die hier von geringerer Bedeutung ist. Wenn $A_w \longrightarrow 0$, so wird der Umtausch quantitativ, auch wenn B_f, C_f — — — $\neq 0$. Beispiel: Man läßt Natronlauge durch einen Wasserstoffpermutit passieren.)

Bei der notwendigen Auswaschung des Permutits muß ausgekochtes destilliertes Wasser verwendet werden, denn sonst können die Wasserstoff-Ionen der Kohlensäure gegen Ionen, die zu der festen Phase gehören,

[1]) C. Du Rietz, Dissertation, Stockholm Techn. Hochschule (1938).

umgetauscht werden. Auch in kohlendioxydfreiem Wasser gibt es indessen Wasserstoff-Ionen, so daß auch hier eine gewisse Gefahr für Auswaschungsstörungen hätte vorliegen können, besonders bei einwertigen Ionen. C. Du Rietz[1]) hat z. B. gezeigt, daß beim Waschen von natriumgesättigtem Sulfitzellstoff auch bei Verwendung von kohlendioxydfreiem Wasser ein Teil des Natriums herausgelöst wird. Es muß aber bemerkt werden, daß bei diesen Versuchen außer den Sulfonsäuregruppen auch andere, schwächer saure Gruppen mit Natrium gesättigt waren, die ihre Natrium-Ionen deswegen leichter austauschen, weil hier der größte Teil der eingetauschten Wasserstoff-Ionen in eine undissoziierte Verbindung eingeht. Wenn außerdem, wie dies bei der vorliegenden Analysenmethodik meistens der Fall ist, ein mit Wasserstoff-Ionen gesättigter Permutit verwendet wird, und zwar im Überschuß, so muß die Gefahr der Auswaschungsstörungen ganz ausgeschaltet sein. Das Waschen soll nur so lange fortgesetzt werden, bis die am Permutit haftende Lösung vom Wasser vollkommen verdrängt ist.

Abb. 56.

C. Experimentelles.

Etwa 5 *g* grob pulverisierter, mit Wasserstoff-Ionen gesättigter Sulfonsäurepermutit wurden in einen trichterähnlichen Apparat (Abb. 56) von dem Typus eines Cadmiumreduktors eingeführt. Durch einen Glashahn ließ sich die Durchlaufgeschwindigkeit der Probelösungen einfach regulieren.

In der ersten Versuchsreihe wurden für jede Analyse etwa 70 *ccm* einer in bezug auf Natrium-Ionen etwa 0,03 n-Probelösung verwendet, und es wurde mit etwa 75 *ccm* Wasser nachgewaschen. Die Durchlaufgeschwindigkeit war so abgemessen, daß der ganze Prozeß in 5—10 Min. durchgeführt wurde. Natürlich können bei komplizierten Analysen größere Mengen Permutit und Probelösung verwendet werden. Um die Methode zu prüfen, wurden genau abgemessene Mengen verschiedener Säuren mit Natronlauge ohne Indikator neutralisiert (die Indikatoren können nämlich auch am Ionenumtausch teilnehmen). Diese Probelösungen wurden durch den Permutit filtriert, und nach dem Auswaschen wurde die gesamte Lösung mit 0,1 n-Natronlauge titriert. Die Resultate sind in Tab. I (S. 332) zusammengestellt.

Die eingeführten Mengen wurden in besonderen Proben alkalimetrisch bestimmt.

Um weitere Probelösungen mit genau bekanntem Anionengehalt einfach darzustellen, wurde folgende Methode verwendet. Ein Wasserstoff-

[1]) Dissertation, Stockholm Techn. Hochschule (1938).

Tabelle I.

Probelösung	Eingeführt Milliäquivalente	Gefunden Milliäquivalente
Natriumchlorid	1,816	1,813
	1,820	1,816
Natriumsulfat	1,902	1,902
	1,900	1,897
Natriumnitrat	2,032	2,027
	2,029	2,031
Dinatriumphosphat . .	1,916	1,917
	1,920	1,911

permutit wurde durch Behandeln mit einem Überschuß von Kupfersulfat in Kupferpermutit übergeführt und dann gewaschen, bis das Waschwasser kupferfrei ablief. Danach filtrierte man durch diesen Permutit 50 *ccm* einer Salpetersäurelösung und wusch aus. Diese Probelösung wurde dann durch den Wasserstoffpermutit wie oben filtriert, nachgewaschen und mit Natronlauge titriert. In ähnlicher Weise wurden andere Versuche durchgeführt; die Resultate sind in Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

Probelösung	Anionengehalt Milliäquivalente berechnet	gefunden
Kupfer$_{II}$-nitrat	2,030	2,029
Chrom$_{III}$-sulfat	1,901	1,896
Eisen$_{III}$-chlorid . . .	1,818	1,818
Vanadin$_{IV}$-sulfat . . .	1,901	1,893

In anderen Versuchen wurde das Auslösen der Kationen aus dem Permutit untersucht. 25 *ccm* einer Ferroammoniumsulfatlösung wurden mit 0,1 n-Permanganatlösung titriert und verbrauchten bei zwei Proben 7,84 bzw. 7,87 *ccm*. Neue 25 *ccm* derselben Lösung wurden durch den Wasserstoffpermutit filtriert und dann nachgewaschen, bis das Waschwasser neutral ablief. Die durchgelaufene Lösung wurde mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und gab mit Ammoniumrhodanid keine Reaktion auf Eisen. Der Permutit wurde mit n-Schwefelsäure behandelt und die herausgelöste Ferrosulfatmenge als Funktion der durchgelaufenen Lösungsmenge bestimmt (Tab. III, S. 333).

Tabelle III.

Lösungsgewicht *g*	Permanganatverbrauch *ccm*
45	5,95
90	7,52
120	7,86
160	7,86

25 *ccm* derselben Ferroammoniumsulfatlösung wurden in derselben Weise behandelt; beim Herauslösen wurden direkt 120 *ccm* Schwefelsäure verwendet. Das Herauslösen nahm etwa 10 Min. in Anspruch. Die Lösung wurde nachher mit dem Cadmiumreduktor reduziert und verbrauchte dann 7,90 *ccm* Permanganatlösung. Dieselbe Menge Probelösung wurde in derselben Weise reduziert und gegen Permanganatlösung eingestellt. Es wurden 7,93 *ccm* verbraucht.

Mit komplizierter zusammengesetzten Lösungen sind bislang nur qualitative Untersuchungen durchgeführt worden. So z. B. läßt sich in einer Lösung von EisenIII-sulfat + Magnesiumsulfat + Phosphorsäure + Schwefelsäure nach dem Behandeln mit Wasserstoffpermutit und Nachwaschen keine Fällung mit Ammoniak oder Färbung mit Ammoniumrhodanid nachweisen. Wird der Metall-Ion-Permutit mit Salzsäure ausgewaschen, so erhält man eine Lösung, die keine Reaktion auf Sulfat- oder Phosphat-Ion zeigt.

Es wurde auch ein Versuch mit einem natriumgesättigten Permutit ausgeführt. Dieser wurde durch Behandeln eines Sulfonsäurepermutits mit einem Überschuß an konz. Natriumchloridlösung hergestellt. Eine Probelösung von EisenIII-sulfat + KupferII-chlorid + Salzsäure wurde durch den ausgewaschenen Natriumpermutit filtriert. Ausgewaschen wurde wie gewöhnlich. Das Filtrat war neutral und gab keine Reaktion auf Kupfer oder Eisen. Der Permutit wurde mit n-Salpetersäure behandelt; die erhaltene Lösung gab keine Reaktion auf Chlor-Ion.

D. Einige Anwendungsmöglichkeiten.

Wie aus den obigen Resultaten hervorgeht, kann man durch die angegebene Permutitmethode sehr einfach und schnell eine Abtrennung sämtlicher Metallkationen aus einer Probelösung durchführen. Daß dies theoretisch möglich ist, ergibt sich schon aus der Donnan-Gleichung. Praktisch ist es jedoch erst durch die neuen organischen Permutite möglich geworden. Es scheint, als hätten wir in diesen Permutiten ein ausgezeichnetes analytisches Hilfsmittel, das auf verschiedenen Gebieten verwendet werden kann. Wie die Methode in speziellen Fällen angewendet werden soll, läßt sich nicht allgemein sagen. Hier sollen nur einige allgemeine Gesichtspunkte angeführt werden.

Es ist allgemein bekannt, welche Schwierigkeiten eine genaue Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat in Schwermetallsalzlösungen bereitet, indem das ausgefällte Bariumsulfat gewisse Ionen adsorptiv bindet. Durch eine einfache Filtration der Lösung durch einen Permutit lassen sich diese Schwierigkeiten ohne weiteres beseitigen.

Andererseits ist es auch bekannt, daß z. B. Phosphat-Ionen die Bestimmung von Fe, Mg usw. nach den üblichen Methoden beeinträchtigen können und daß umgekehrt die letztgenannten Ionen die Phosphatbestimmung schwieriger machen. Durch die Permutitmethode bekommt man in einfacher Weise die Kationen z. B. in eine Schwefelsäure- oder Salzsäurelösung und die Phosphorsäure in eine metallfreie Lösung.

Daß man durch die Permutitmethode auch sehr einfach eine Kontrolle für den Gesamtäquivalentgehalt an Anionen durch alkalimetrische Titration erhalten kann, ist ohne weiteres einzusehen. Durch eine Differenzmethode können auch gewisse Bestimmungen vereinfacht werden. Wenn z. B. eine Nitratbestimmung in Alkalinitrat ausgeführt werden soll, das als Verunreinigung Chlorid enthält, kann die Summe der Anionen in dieser Weise ermittelt werden. Chlor wird wie gewöhnlich bestimmt und die Nitratmenge als Differenz berechnet.

In gewissen Fällen kann es auch zweckmäßig sein, statt eines Wasserstoffpermutits z. B. einen Natriumpermutit zu verwenden. Die Anionenlösung wird, wenn nur starke Säuren vorhanden sind, neutral und enthält nur die Natriumsalze, was z. B. eine Chlortitration nach Mohr in einer Schwermetallsalzlösung möglich macht.

In welcher Weise die weiteren Untersuchungen der leider zu wenig bekannten organischen Permutite die analytische Chemie beeinflussen können, läßt sich noch nicht beurteilen. Hier sei nur bemerkt, daß gewisse Literaturangaben darauf hindeuten, daß es Permutite gibt, die selektiv austauschen. Möglicherweise kann man dahin kommen, nicht nur eine Trennung der Probelösung in Kationen und Anionen, sondern auch eine Aufteilung der Kationen wenigstens in gewisse Gruppen durchführen zu können. Ferner sei hier erwähnt, daß es auch organische Anionenaustauscher gibt; die Austauschkapazität der bisher bekannten Basoide ist aber recht klein, so daß eine praktische analytische Verwendung noch nicht möglich sein dürfte.

Herrn Dozenten Dr. P. O. Stelling, dessen freundliches Entgegenkommen mir die Fertigstellung dieser Arbeit ermöglichte und dessen wertvolle Ratschläge mir eine große Hilfe bedeuteten, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Hälsingborg, Forschungslaboratorium von Reymersholms Gamla Industri Aktiebolag, März 1939.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. R. Klockmann.

Literatur. H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen. 487 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1938. Preis geb. RM. 47.—.

Als Band III der von K. F. Bonhoeffer herausgegebenen Sammlung „Die chemische Reaktion" ist das vorliegende Buch erschienen, das als Einführung in das große Gebiet der Kinetik chemischer Gasreaktionen dienen soll. Nach allgemeinen Zusammenstellungen von wichtigen Konstanten und Tabellen und einer kurzen Einleitung werden im theoretischen Teil behandelt: die mechanischen Stoßgesetze, die Anwendung der klassischen Boltzmann-Statistik auf die Geschwindigkeits- und Energieverteilung in idealen Gasen, die Zweierstöße, die Herleitung thermodynamischer Größen aus der statistischen Mechanik, die formale Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit auf Grund der statistischen Mechanik, die Energieübertragung bei Stößen, die unimolekularen Reaktionen, die Theorie bimolekularer Reaktionen, die Dreierstoßreaktionen, das wellenmechanische Bild vom Reaktionsablauf, die Berechnung der Aktivierungsenergie und die wellenmechanische Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit. Der experimentelle Teil behandelt die einfachen Reaktionen, und zwar: I. unimolekulare Reaktionen, II. bimolekulare Reaktionen, III. Reaktionen 3. Ordnung, IV. Atomreaktionen, V. die Reaktionen einiger Radikale, VI. die Para-$\rightleftarrows$Ortho-Wasserstoff-Umwandlung, VII. die Reaktionen des schweren Wasserstoffs und VIII. die homogene Katalyse. Ferner werden die Kettenreaktionen besprochen, und zwar: I. die Kennzeichen, Eigenschaften und formale Darstellung einer Kettenreaktion und II. einzelne Kettenreaktionen.

K. Bechert und Chr. Gerthsen, Atomphysik. I. Allgemeine Grundlagen. 149 Seiten. II. Theorie des Atombaues. 174 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1938. Preis geb. RM. 1.62 je Band.

In der bekannten Sammlung Göschen sind zwei Bändchen erschienen, die die Atomphysik behandeln. In dem Band 1009 werden die allgemeinen Grundlagen dargestellt. Dabei wird der wesentliche Wert auf das Tatsachenmaterial gelegt. Theoretische Erörterungen werden nur so weit gegeben, wie sie zur Ordnung der gewonnenen Erfahrungen notwendig sind. Vorausgeschickt werden die Werte der Fundamentalkonstanten. Der erste Abschnitt behandelt Atom- und Molekulargewicht, die kinetische Gastheorie und den Wirkungsquerschnitt, der zweite die elektrische Elementarladung, der dritte das freie Elektron und die Kanalstrahlen, der vierte erörtert den statistischen Charakter der Einzelprozesse. Weitere Abschnitte befassen sich mit der Streuung von

Kathoden- und von α-Strahlen, mit der Impuls- und Energieerhaltung beim elastischen Stoß und bei der Atomzertrümmerung, mit dem periodischen System, mit der Radioaktivität, mit der Dualität des Lichtes, mit der Gleichwertigkeit von Masse und Energie. Zum Schluß werden behandelt der Stoß mit Anregung und die Dualität der Materie.

In dem zweiten Bändchen (1123) wird die Theorie des Atombaues abgehandelt. Der erste Abschnitt ist den Unschärferelationen gewidmet, der zweite der Bohrschen Theorie, der dritte dem Korrespondenzprinzip, die folgenden der Wellenmechanik, dem Eigendrehimpuls der atomaren Teilchen und den Molekülen. Das Inhaltsverzeichnis für beide Bände ist jedem Band beigegeben. Auf knappem Raum sind außerordentlich wichtige Errungenschaften der physikalischen Forschung zusammengefaßt, so daß die vorliegenden Bändchen es vielen Naturwissenschaftlern ermöglichen, sich über Dinge zu orientieren, die ihrem eigentlichen Arbeitsgebiet ferner liegen. Die mathematische Behandlung im zweiten Band setzt ein ausreichendes mathematisches Können voraus.

Werner Kuhn, Physikalische Chemie. 360 Seiten. Verlag von Quelle & Meyer, Leipzig 1938. Preis geb. RM. 8.—.

Der Verlag Quelle & Meyer hat es sich zur Aufgabe gemacht, in einer Lehrbuchsammlung „Hochschulwissen in Einzeldarstellungen" den Studierenden gute und handliche Fachbücher zur Verfügung zu stellen, die bei guter Ausstattung nur einen niedrigen Gestehungspreis haben. Von dieser Sammlung ist das Buch von Freudenberg[1]) über organische Chemie bereits besprochen worden.

Nach einer allgemeinen Einführung wird die physikalische Chemie in folgenden großen Abschnitten behandelt: Vorläufiges über den Einfluß der Temperatur auf physikalisch-chemische Systeme, Energieprinzip, zweiter Hauptsatz der Wärmetheorie, Bestimmung von A_{rev} bei chemischen Reaktionen, verdünnte Lösungen, Elektrolyte, Abhängigkeit chemischer Gleichgewichte von der Temperatur, Wärmetheorem von Nernst, die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und ihre molekulartheoretische Deutung, Photochemie, Oberflächenspannung und Kolloide. Die Darstellung ist klar und hinreichend ausführlich, so daß der Zweck eines Lehr- und Lernbuches für den Studierenden zweifellos erfüllt wird.

R. Fresenius.

Colorimetrische p_H-Bestimmung. Meßmethodik. p_H-Bestimmungen in gefärbten Flüssigkeiten auf spektrophotometrischer Grundlage führt A. Leclère[2]) unter Verwendung zweifarbiger Indikatoren im Pulfrich-Photometer aus[3]). Es werden Bestimmungen mit Methylrot und Bromthymolblau beschrieben, deren benachbarte Umschlagsgebiete insgesamt den biologisch wichtigen p_H-Bereich von 4,4—7,6 zu erfassen gestatten. Zur Erläuterung des Prinzips diene folgendes:

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **115**, 442 (1938/39). — [2]) Journ. Pharm. Chim. [8] **25**, 117 (1937). — [3]) Hierzu siehe auch Carl Zeiss, Jena, Gebrauchsanweisung für das Pulfrich-Photometer (Stufenphotometer) zu colorimetrischen Bestimmungen, Absorptionsmessungen und Farbmessungen bei Flüssigkeiten [Mess. 430 d/III, S. 29/30 (1934)].

Zwei Methylrot-Lösungen genau gleicher Konzentration werden durch Pufferzusatz auf die Grenzwerte des Umschlagsintervalles des Methylrots eingestellt. Als solche legt der Verfasser die p_H-Werte 4,4 und 6,0 zugrunde. Von diesen beiden „Grenzlösungen", in denen praktisch die reine saure und die reine alkalische Form des Indikators anzunehmen sind, werden mit verschiedenen S-Filtern des Photometers die Extinktionskoeffizienten k bestimmt[1]). Als geeignet erweisen sich die Filter S 43, 47, 50, 53, 57. Der Verfasser findet beispielsweise für eine bestimmte Methylrot-Konzentration die folgenden Werte:

Filter	k . 100	
	„Saure" Grenzlösung	„Alkalische" Grenzlösung
S 43	35	124
S 47	95	95
S 50	200	37
S 53	280	6
S 57	98	1

Die Zahlen dieser Tabelle dienen zur Auswertung aller Messungen mit Methylrot. Man erkennt, daß mit dem Filter S 47 die Extinktionskoeffizienten für die saure und die alkalische Indikatorform gleich sind. Ein mit diesem Spektralfilter gemessener Extinktionswert ist also, unabhängig vom Farbumschlag, ein Maß für die Indikatormenge überhaupt.

Die zu messende Probe — deren p_H-Wert natürlich innerhalb des Umschlagsgebiets des Methylrots gelegen sein muß — wird mit einer normalen, nicht genauer festgelegten Menge des Indikators versetzt. Sie ergebe z. B. mit S 47 den Extinktionskoeffizienten $100\,k = 39$. Dies bedeutet, daß die Gesamtkonzentration an Methylrot $\frac{39}{95}$ derjenigen der Grenzlösungen beträgt. Durch Multiplizieren der mit den verschiedenen anderen S-Filtern gemessenen Extinktionswerte der Probe mit $\frac{95}{39}$ müßte die „saure" Grenzreihe der obigen Tabelle erhalten werden, falls der p_H-Wert der Probe 4,4 ist, es müßte die „alkalische" Grenzreihe erhalten werden, falls der p_H-Wert 6,0 beträgt, und es müßte sich eine mittlere Zahlenreihe ergeben, falls der gesuchte p_H-Wert zwischen 4,4 und 6,0 liegt. Leclère findet in einem Beispiel die Werte der Tabelle S. 338.

Mit dem Filter S 50 ergibt sich also für 100 k der Wert 78 statt 200 für die (praktisch) reine saure und statt 37 für die (praktisch) reine alkalische Form des Methylrots. Der Anteil der sauren Indikatorform folgt hieraus zu $\frac{78-37}{200-37} = \frac{41}{163}$, der Anteil der alkalischen Form zu

[1]) Zweckmäßig wird mit Schichtdicken von 10 *mm* gearbeitet, wobei die Trommelteilung unmittelbar Extinktionskoeffizienten angibt.

$\frac{200 - 78}{200 - 37} = \frac{122}{163}$ der Gesamtmenge. Der gesuchte p_H-Wert wird durch lineare Interpolation[1]) zu $6{,}0 - 1{,}6 \cdot \frac{41}{163} = 5{,}6$ berechnet. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn der Berechnung statt des Meßwerts mit Filter S 50 einer der mit den Filtern S 43, S 53, S 57 erhaltenen Werte zugrunde gelegt wird.

Filter	100 . k[2])	Durch Multiplizieren mit 95/39
S 43	44	107
S 47	39	95
S 50	32	78
S 53	25	61
S 57	10	24

In dem p_H-Gebiet 6,0—7,6 können Messungen mit dem Indikator Bromthymolblau ausgeführt werden, für den die folgende Eichreihe gilt:

Filter	100 . k	
	„Saure" Grenzlösung	„Alkalische" Grenzlösung
S 43	92	18
S 47	74	15
S 50	39	30
S 53	12	74
S 57	3	145
S 61	0	193

Filter	100 . k[2])	Durch Multiplizieren mit 193/14
S 43	38	524
S 47	29	400
S 50	14	193
S 53	8	110
S 57	10	138
S 61	14	193

[1]) Es handelt sich bei dieser Art zu interpolieren um ein angenähertes Verfahren an Stelle einer genaueren logarithmischen Beziehung. Diese Näherung ist für viele praktische Meßzwecke durchaus brauchbar; immerhin sind Abweichungen des p_H-Wertes bereits in der ersten Dezimalstelle nicht ausgeschlossen (R. Kl.). — [2]) Für diesen Bericht aus den Werten der 3. Spalte berechnet.

Rechenbeispiel: Mit Filter S 61 werde in der zu messenden Probe ein Extinktionskoeffizient $100\,k = 14$ gefunden. Man multipliziert die mit anderen Filtern gemessenen Extinktionswerte der Probe mit $\frac{193}{14}$ (siehe die letzte Tabelle S. 338).

S 43 ergibt beispielsweise den Wert 524, worin die Extinktion der basischen Indikatorform laut Eichtabelle nur mit 18 enthalten ist. Die Differenz 506 entspricht der Extinktion der sauren Indikatorform, deren Konzentration demnach das $\frac{506}{92} = 5{,}5$fache der alkalischen Form beträgt. Der p_H-Wert errechnet sich hieraus zu $7{,}6 - 1{,}6 \cdot \frac{5{,}5}{5{,}5+1} = 6{,}25$ (Sollwert der betreffenden Lösung 6,3). Auch hier kann natürlich der Rechnung ein anderes Filter zugrunde gelegt werden.

Grundsätzlich läßt sich die gleiche Methodik auch auf weitere Indikatoren übertragen. Sie ist auch bei gefärbten Flüssigkeiten anwendbar, wobei nur die Auswahl der Filter so zu treffen ist, daß die Lösung eine möglichst geringe Eigenabsorption zeigt. Von Vorteil ist die unbestimmte Dosierung der Indikatormenge.

A. Hahn und A. Kretschmann[1]) schlagen zur colorimetrischen p_H-Bestimmung den Gebrauch des Bürkerschen Hämoglobinometers vor, das als einfaches Colorimeter in vielen Kliniken und Instituten vorhanden ist. Die Messungen erfolgen mit einfarbigen Indikatoren, von denen für die besonders in Betracht gezogenen Nachbargebiete des Neutralpunkts Phenolphthalein, m- und p-Nitrophenol empfohlen werden. Es wird jeweils die Farbtiefe der mit Indikator versetzten Probe gegen eine Indikatorlösung von maximaler Farbtiefe gemessen, zu deren Herstellung $\frac{1}{600}$ n-Natronlauge dient. Die tiefer gefärbte, also alkalische Lösung, wird in einen Eintauchbecher des Colorimeters, die zu messende Lösung in eines der oberen verschraubbaren Gefäße mit der Höhe 10 mm gefüllt. Die Ablesung kann bei Tageslicht, vorteilhafter bei Benutzung einer mattierten 10 Wattlampe erfolgen. Bezeichnet s den abgelesenen Skalenteil, p_K den Indikatorexponent (für Phenolphthalein wird 9,72, für m-Nitrophenol 8,35, für p-Nitrophenol 7,18 angegeben), so gilt $p_H = \log s - \log (10 - s) + p_K$. Die Genauigkeit von über 30 Belegmessungen im p_H-Gebiet 5,7—10,8, für die elektrometrisch ermittelte Vergleichswerte angegeben sind, ist als sehr gut zu bezeichnen. Selbstverständlich kann der Meßbereich durch Hinzuziehen anderer einfarbiger Indikatoren erweitert werden.

In einer eingehenden Arbeit erörtert C. Du Rietz[2]) den Salzfehler und andere Fehlerquellen bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung. Besonders ausführlich behandelt der Verfasser, von den Gesichtspunkten der Valenz und der Ionenstärke in der Meßlösung ausgehend, den Salzfehler der Sulfophthaleine. Für 15 Indikatoren

[1]) Ztschrft. f. Biol. 97, 585 (1936). — [2]) Svensk Kemisk Tidskrift 50, 13 (1938).

dieser Gruppe werden entsprechende Korrekturen abgeleitet. Die Effekte, in Abhängigkeit von der Art und der Konzentration der vorhandenen Ionen, werden tabellarisch und in graphischer Auftragung wiedergegeben. Auch der Salzfehler anderer Indikatoren, der Eiweiß-, Kolloid-, Alkohol- und Säure-Base-Fehler werden berücksichtigt.

In einer weiteren Veröffentlichung desselben Verfassers [unter Mitarbeit von S. Hähnel[1])] wird ein präzisions-colorimetrisches p_H-Meßverfahren mittels des Pulfrich-Photometers beschrieben, bezüglich dessen Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. Als Indikatoren finden wiederum Sulfophthaleine Anwendung, für deren Konstanten gleichzeitig genaue Werte mitgeteilt werden. An Fehlerquellen berücksichtigen die Messungen u. a. die durch die Filterbreite bedingten scheinbaren Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz, ferner die in den Indikatoren enthaltenen Verunreinigungen, deren Menge in einigen Fällen durch optische Analyse ermittelt wird. Einige der von Du Rietz bestimmten p_K-Werte von Sulfophthaleinen[2]) seien im folgenden wiedergegeben: Bromphenolblau 3,875; Bromkresolgrün 4,627; Bromkresolpurpur 6,181; Bromthymolblau 7,092; Phenolrot 7,750; Kresolrot 8,079; Xylenolblau 8,718; Thymolblau 8,869.

Nach einem für Dr. N. Gerbers Co. m. b. H.[3]) patentierten Verfahren werden p_H-Werte in der folgenden Weise volumetrisch bestimmt: Die Analysenprobe und eine geeignete definierte Pufferlösung — als solche dienen bestimmte Lösungen schwacher Säuren in Mischung mit ihren Alkalisalzen — werden mit ein und demselben Indikator versetzt. Zu der Pufferlösung wird aus einer Bürette eingestellte Lauge hinzugegeben, bis die Indikatorfarbe bei Probe und Vergleich übereinstimmt. Der gesuchte p_H-Wert läßt sich alsdann als Summe aus dem bekannten p_H-Wert des Ausgangspuffers und der durch den Laugenzusatz bewirkten, gleichfalls eindeutigen p_H-Änderung angeben. Die einzelne Pufferlösung ist natürlich nur für einen begrenzten p_H-Bereich brauchbar; es sind also mehrere verschiedene Lösungen erforderlich. Das Wesentliche des Gerberschen Verfahrens besteht darin, daß ihre Auswahl so getroffen ist, daß einem bestimmten Laugenzusatz für alle verwendeten Ausgangs-Pufferlösungen ein und dieselbe p_H-Änderung entspricht. Es ist damit möglich, eine einheitliche Bürettenteilung zu verwenden, die unmittelbar in zu addierenden p_H-Einheiten geeicht sein kann.

Zur laufenden p_H-Überwachung dienen meist Vorrichtungen auf potentiometrischer Grundlage[4]). Nach einem Bericht von F. Tödt[5]) bietet auch der colorimetrische Weg diese Möglichkeit, und zwar unter Verwendung des photoelektrischen Colorimeters von B. Lange[6]). *Prinzip:* Ein abgezweigter Teil der zu messenden Lösung wird selbsttätig in genau regelbarem Verhältnis mit dem geeigneten Indikator versetzt und passiert

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **49**, 284 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **110**, 35 (1937). — [2]) Sämtlich bei einer Ionenstärke $\mu = 0{,}075$ und der Temperatur 20 ± 1^0 gemessen. — [3]) D. R. P. 658889; durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 133 (1938). — [4]) Vgl. auch diese Ztschrft. **111**, 18 (1937/38). — [5]) Chem. Fabrik **10**, 121 (1937). — [6]) Vgl. B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung (1936).

alsdann die eine von zwei in Langescher Kompensationsschaltung (Abb. 57) angeordneten Photozellen. An der anderen Zelle strömt nicht mit Indikator versetzte Flüssigkeit vorbei, wodurch eine automatische Ausschaltung der Eigenfärbung erzielt wird. Das Meßinstrument I wird zweckmäßig so eingestellt, daß man den einen Grenzton des Indikators auf den Nullpunkt, den anderen Grenzton auf den Endpunkt der Skala verlegt. Es kann als Anzeige- oder Registriergerät ausgebildet sein.

Indikatoren. L. S. Foster und I. J. Gruntfest[1]) bedienen sich zu Demonstrationsversuchen u. a. des Universalindikators von Yamada, der in folgender Weise angesetzt wird: 5,0 *mg* Thymolblau, 12,5 *mg* Methylrot, 60 *mg* Bromthymolblau und 100 *mg* Phenolphthalein werden zusammen in 100 *ccm* 95%-igem Alkohol gelöst; nun wird mit 0,05 n-Lauge bis zur Grünfärbung neutralisiert. Die Lösung wird mit Wasser auf 200 *ccm* aufgefüllt. Der Indikator zeigt bei den verschiedenen p_H-Werten die folgenden Farben: p_H 4 Rot, 5 Orange, 6 Gelb, 7 Grün, 8 Blau, 9 Indigo, 10 Violett.

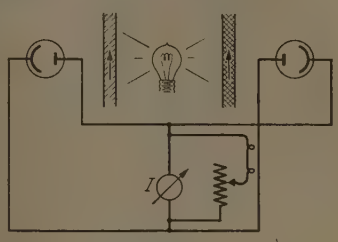

Abb. 57.

Einer von M. Déribéré[2]) zusammengestellten Tabelle wichtiger Fluorescenzindikatoren seien die folgenden, im Farbumschlag günstig erscheinenden Verbindungen entnommen:

	p_H etwa	Fluorescenz
α-Naphthylamin-4-sulfosäure. (Na-Salz) 1. Umschlag[3]) . . .	3—4	nicht fluorescierend/blau
Dichlorfluorescein	4—6,6	bläulich/kräftig grün
Acridin	4,8—5	kräftig grün/violettblau
1-Naphthol-4-sulfosäure (Na-Salz)	6—6,5[4])	nicht fluorescierend/kräftig blau
Umbelliferon	6,6	blaß indigo/kräftig blau
β-Methyl-Umbelliferon	7,0	blaß indigo/kräftig blau
Naphthol AS (Na-Salz)[3]) . . .	8—10	nicht fluorescierend/grüngelb
α-Naphthylamin-4-sulfosäure (Na-Salz) 2. Umschlag[3]) . . .	9—11	blau/grüngelb

Eine kurze Besprechung der als Fluorescenzindikatoren wichtigen Naphtholderivate, ebenfalls von M. Déribéré[5]), will einen

[1]) Journ. chem. Education **14**, 274 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1622 (1937). — [2]) Ind. chimique **24**, 163 (1937). — [3]) Vgl. auch diese Ztschrft. **110**, 36 (1937). — [4]) Hierzu vgl. aber I. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indikatoren, 4. Aufl., S. 184 (1932), der unter Hinweis auf die Autoren L. J. Desha, R. E. Sherill und L. M. Harrison, Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 1493 (1926) das Umschlagsgebiet mit etwa 7,0—9,6 angibt (R. Kl.). — [5]) Ann. Chim. anal. appl. (3) **19**, 262 (1937).

Überblick über die Vielseitigkeit speziell dieser Indikatorgruppe geben. An Fluorescenzfarben kommen die verschiedensten Tönungen von Blau, Grün, Orange, Gelb, Violett vor. Es wird auf den bisweilen sehr scharfen Fluorescenzumschlag von Naphtholderivaten hingewiesen.

Derselbe Verfasser[1]) macht an anderer Stelle auf einige Vorteile der Mischindikatoren aufmerksam. Empfohlen werden die Kombinationen Phenolphthalein + Thymolphthalein bzw. Thymolblau. Die Mitteilung enthält auch Angaben über das Ansetzen von Universalindikatoren und deren Farbumschläge.

Wegen ihrer bequemen Handhabung sind Indikatorpapiere für viele Zwecke, bei denen es auf äußerste Genauigkeit nicht ankommt, zu einem beliebten Hilfsmittel des Laboratoriums geworden. Auf diesem Gebiet sind einige Veröffentlichungen zu nennen, die sich auf bestimmte im Handel befindliche Fabrikate beziehen.

Zwei Patente von G. Kloz[2]) handeln von Indikatorfolien in Form heller saugfähiger Papierstreifen, die an bestimmten Stellen mit Indikatorfarbstoff, an anderen Stellen desselben Streifens mit unveränderlichen Vergleichsfarben — z. B. den Grenzfarben des jeweiligen Indikators — imprägniert sind, mit deren Hilfe der Beginn und der Grad der Farbänderung des Indikators festgestellt werden können. Hierbei sind die imprägnierten Stellen des Streifens benachbart angeordnet, so daß sie gleichzeitig durch die zu prüfende Flüssigkeit benetzt werden.

Über Universalindikatoren und das Universalindikatorpapier „Merck" berichtet H. Leonhardt[3]). Es handelt sich bei diesem Papier um einheitlich und vollständig getränkte, im trockenen Zustand gelb gefärbte Streifen, deren Farbumschlag beim Eintauchen in die zu messende Flüssigkeit (nach Rot, Grün oder Blau) durch Vergleich mit einer beigefügten Farbtafel ganzzahlige p_H-Werte von 1—10 unmittelbar abzulesen, Zwischenwerte teilweise noch zu schätzen gestattet. Das Papier ist als bequemes Hilfsmittel zu einer raschen und näherungsweisen p_H-Bestimmung gedacht. Auf seine Verwendbarkeit auch für viele gefärbte Flüssigkeiten wird besonders hingewiesen.

Über eine Neubestimmung der Indikatorexponenten von Sulfophthaleinen durch C. Du Rietz ist bereits weiter oben (S. 339) berichtet worden. Den p_K-Wert des Methylorange ermittelt N. Bjerrum[4]) bei 20^0 zu $3{,}52_5$. In Citratpuffer ergibt sich der Wert 3,37, in Glykokollpuffer der Wert 3,40.

Für Lösungen, die längere Kohlenstoffketten als Kation oder die positiv geladene Kolloide enthalten, hält G. S. Hartley[5]) aus Gründen

---

[1]) Ind. chimique **24**, 305 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3350 (1937). — [2]) E. P. 460108; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5006 (1937). — Schwz. P. 187163; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 263 (1937). — [3]) E. Mercks Jahresbericht **51**, 76 (1937). Hierzu siehe auch Chem. Fabrik **10**, 377 (1937); Chem. Ztg. **61**, 790 (1937). — [4]) Compt. rend. Lab. Carlsberg Ser. chim. **22**, 82 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 1092 (1938). — [5]) Journ. Chem. Soc. London 1937, S. 1026.

des Ladungszustandes Azoindikatoren mit quaternärer Ammoniumgruppe für vorteilhaft, von denen im einzelnen die Kupplungsprodukte von p-Aminobenzyltrimethyl-ammoniumnitrat mit Dimethylanilin (I), α-Naphthylamin (II), Dimethyl-α-Naphthylamin (III) und

I.

β-Naphthylamin (IV) ins Auge gefaßt werden. Die Farbumschläge und Umschlags-(Halbwerts-)punkte dieser Indikatoren sind für

I: orangegelb/blaßrot . . . p_H etwa 3,3
II und III: orangegelb/purpur . . . p_H „ 4,5
IV: gelb/rot . . . . . p_H „ 1,3

Die Verbindungen sind gut löslich. In der Haltbarkeit entsprechen sie den üblichen Azoindikatoren. Der Verfasser gibt eine ausführliche *Darstellungsvorschrift* an, auf die auch bezüglich genauerer Einzelheiten verwiesen sei: p-Nitrobenzylchlorid wird in der 3fachen Gewichtsmenge Aceton gelöst und mit einem 50%igen Überschuß an 33%iger wäßriger Trimethylaminlösung versetzt. Man schüttelt, bis das anfangs trübe Reaktionsgemisch sich klärt, und wartet alsdann, bis eine Probe beim Verkochen des Amins und Acetons klar bleibt. Die Hauptmenge wird nach Zugabe von etwas Wasser durch Erhitzen von Aceton und Trimethylamin befreit und nach dem Verschwinden des Amingeruches mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Die so erhaltene klare, gelbe Lösung von p-Nitrobenzyltrimethyl-ammoniumchlorid wird durch Zugabe von 5% der theoretischen Salzsäuremenge unter ständigem Schütteln mit Eisenfeilspänen reduziert, wobei mit der Zugabe neuer Anteile jedesmal so lange zu warten ist, bis die Temperatur der sich stark erhitzenden Flüssigkeit auf unter 70° gesunken ist. Das Ende der Reaktion kann an dem Ausbleiben einer Temperaturerhöhung erkannt werden. Man versetzt mit einem geringen Überschuß an Ammoniak, saugt zur Oxydation des Eisens Luft durch die Flüssigkeit, filtriert den Eisenniederschlag ab, diazotiert unmittelbar das rote Filtrat und kuppelt in nahezu neutraler Lösung mit den Aminen. Nach 24 Stdn. wird das Reaktionsgemisch ammoniakalisch gemacht und zur Reinigung mehrmals mit Benzol extrahiert. Aus der wäßrigen Schicht scheiden sich, besonders auf Zusatz reichlicher Mengen Ammoniumnitrat bei gleichzeitigem Stehenlassen in der Kälte, die Mononitrate der Indikatoren I—IV aus. Sie können zur Reinigung aus heißem Wasser umkrystallisiert werden.

W. B. Fortune und M. G. Mellon[1]) bestimmen durch objektive Messung mittels eines photoelektrischen Spektrophotometers die Durchlässigkeitskurven einer Reihe von Neutralisationsindikatoren in Abhängigkeit von Wellenlänge und p_H-Wert. Es werden die folgenden einfachen und gemischten Indikatoren berücksichtigt: Methylorange, Äthylorange, Methylrot, Bromkresolgrün, Bromkresolgrün + Methylrot, Methylorange + Xylolcyanol FF, Methylrot + Methylenblau. Von einigen

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 60, 2607 (1938).

weiteren Indikatoren (Propylrot, p-Methylrot) konnten, z. T. infolge Verblassens, z. T. wegen Ausflockens, keine einwandfreien Meßwerte erhalten werden. Die Ergebnisse sind in Kurvenbildern, auszugsweise auch tabellarisch zusammengestellt.

Über die Dissoziation von Säure-Basen-Indikatoren in reinem Methanol haben I. M. Kolthoff und L. S. Guss[1]) gearbeitet. Berücksichtigt sind Sulfophthaleine, Methylrot, Methylgelb, Methylorange. Die Konstanten der Indikatoren sind in Tabellen zusammengestellt.

H. Eichler[2]) beschäftigt sich mit den Indikatoreigenschaften von Verbindungen, die gleichzeitig mehrere für Indikatoren charakteristische Atomgruppen enthalten. Als Gegenstand der Untersuchung wird die Verbindung p-Amino-p′-Oxyazobenzol[3]) mit den „indikatorwirksamen" Gruppen $-NH_2$ und -OH herangezogen, bei der der Verfasser zwei aufeinanderfolgende Farbänderungen feststellt, die etwa denjenigen der Grundtypen p-Aminoazobenzol (Rot $\rightleftarrows$ Blaßgelb beim Übergang des Kations in die Neutralform) und p-Oxyazobenzol [Blaßgelb $\rightleftarrows$ kräftig Gelb durch Bildung des Alkalisalzes[4])] entsprechen. Genauere Angaben über die Lage der Umschlagsintervalle fehlen.

Die bereits früher beobachtete Erscheinung des Verblassens von Bromphenolblau in alkalischer Lösung[5]) veranlaßt F. W. Panepinto und M. Kilpatrick[6]) zu einer genaueren kinetischen Untersuchung dieses Vorgangs, wobei die Messungen auch auf die gleichfalls abblassenden analogen Verbindungen Tetrachlorphenol-sulfophthalein und Tetrajodphenol-sulfophthalein ausgedehnt werden. Die Befunde lassen darauf schließen, daß die Geschwindigkeit der Entfärbung durch eine Umsetzung des zweiwertigen Indikator-Anions mit den Hydroxyl-Ionen bestimmt wird. Für die Geschwindigkeitskonstanten der drei Indikatoren werden aus den Meßwerten exakte Gleichungen aufgestellt; die Konstanten nehmen in der Reihenfolge Cl—Br—J ab.

Puffer. Ein Universalpuffer für den p_H-Bereich 2,0—12,0 von T. Teorell und E. Stenhagen[7]) besteht aus einem Gemisch von Natriumcitrat, -phosphat und -borat, dem wechselnde Mengen von 0,1 n-Salzsäure zugefügt werden. Er ist im gesamten Anwendungsbereich aus den gleichen Puffersalzen zusammengesetzt und besitzt, wenigstens zwischen p_H 3 und 11, eine nahezu konstante Pufferkapazität. *Ansetzen der Pufferstammlösung:* Genau 0,05 Mol Phosphorsäure und genau 0,0333 Mol Citronensäure werden in einen Liter-Meßkolben gebracht.

---

[1]) Compt. rend. Lab. Carlsberg Ser. chim. **22**, 264 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4692 (1938). — [2]) Monatsh. f. Chem. **70**, 79 (1937). — [3]) Eine Vorschrift zur Darstellung aus p-Nitro-p′-oxyazobenzol findet sich in der Originalarbeit. — [4]) H. Gorke, E. Köppe und F. Staiger, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 1156 (1908). — [5]) M. Kilpatrick, vgl. diese Ztschrft. **106**, 193 (1936). — Über das Verblassen der Sulfophthaleinfärbungen in alkalischer Lösung vgl. ferner A. Thiel, Monatsh. f. Chem. **53/54**, 1008 (1929). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 1871 (1937). — [7]) Biochem. Ztschrft. **299**, 416 (1938).

Dazu gibt man 3,54 *g* krystallisierte Borsäure und 343,0 *ccm* n-Natronlauge und füllt mit kohlensäurefreiem destillierten Wasser zur Marke auf. Zum Schutz vor der Kohlensäure der Luft empfiehlt es sich, diese Stammlösung in einer mit automatischer 20 *ccm*-Bürette versehenen Flasche aufzubewahren. Pufferlösungen von gewünschtem p_H-Wert werden in der Weise hergestellt, daß man jeweils 20 *ccm* Stammlösung mit den in nachstehender Tabelle verzeichneten Mengen genau 0,1 n-Salzsäure versetzt und die Mischung mit kohlensäurefreiem destillierten Wasser auf 100 *ccm* auffüllt.

p_H→ ↓	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
2	73,3*	70,4	67,9	65,7	63,9	62,3	60,8	59,6	58,5	57,4
3	56,5	55,7	55,0	54,3	53,7	53,2	52,7	52,1	51,6	51,0
4	50,5	50,0	49,5	48,9	48,4	47,8	47,3	46,8	46,2	45,7
5	45,2	44,6	44,1	43,5	42,9	42,4	41,8	41,2	40,6	40,0
6	39,4	38,7	38,1	37,5	36,7	36,1	35,4	34,7	33,9	33,3
7	32,7	32,0	31,5	30,8	30,4	29,9	29,4	29,1	28,7	28,3
8	28,0	27,7	27,5	27,3	26,9	26,6	26,1	25,6	24,9	24,3
9	23,8	23,1	22,4	21,7	21,1	20,5	19,9	19,4	18,8	18,4
10	17,9	17,4	17,0	16,6	16,4	16,2	16,0	15,7	15,4	15,0
11	14,5	13,9	13,2	12,3	11,2	10,0	8,4	6,6	4,7	2,6
12	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Gegenüber den Zahlen der Originalarbeit sind sämtliche Werte um eine Dezimalstelle gekürzt.

Die Verfasser teilen noch einige Zahlen über den Einfluß der Verdünnung und der Temperatur mit.

W. L. German und A. I. Vogel[1]) schlagen für das p_H-Gebiet 1,1 bis 6,3 vier neue Puffergemische vor, als deren Vorteile die leicht herzustellenden und auf Reinheit zu prüfenden Ausgangsmaterialien und der Wegfall eingestellter Säuren und Laugen beim Ansetzen der Pufferstufen betont werden. Es sind dies Mischungen aus p-Toluolsulfosäure und ihrem Natriumsalz für die p_H-Werte 1,1—3,3 (I), aus Brenzschleimsäure und ihrem Natriumsalz für die p_H-Werte 2,8—4,4 (II), aus Phenylessigsäure und ihrem Natriumsalz für die p_H-Werte 3,35—5,1 (III) und aus dem Mononatrium- und dem Dinatriumsalz der Bernsteinsäure für die p_H-Werte 4,8—6,3 (IV). Die Natriumsalze werden aus den Säuren durch Hinzufügen berechneter Mengen Natronlauge, Eindampfen auf dem Wasserbad zur Trockne, Umkrystallisieren aus wäßrigem Äthylalkohol und Trocknen bei 120° hergestellt. Vorschriften für eine etwa erforderliche Reindarstellung der Ausgangssäuren finden sich in der Originalarbeit. Die Prüfung auf Reinheit kann in einfacher Weise bei den Säuren mittels einer Schmelzpunktsbestimmung, bei den Salzen

[1]) Analyst **62**, 271 (1937).

mittels einer Natriumbestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure vorgenommen werden. Säuren und Salze werden getrennt gelöst. Zum

pH	x beträgt in der Puffermischung						pH	x beträgt in der Puffermischung					
	Ia	Ib	Ic	II	III	IV		Ia	Ib	Ic	II	III	IV
1,20	42,0	—	—	—	—	—	3,80	—	—	—	10,1	39,9	—
1,30	31,6	—	—	—	—	—	3,90	—	—	—	8,4	37,2	—
1,40	24,8	48,9	—	—	—	—	4,00	—	—	—	6,7	34,4	—
1,50	18,9	37,2	—	—	—	—	4,10	—	—	—	5,4	30,8	—
1,60	15,3	27,4	—	—	—	—	4,20	—	—	—	—	28,0	—
1,70	12,6	19,0	—	—	—	—	4,30	—	—	—	—	25,1	—
1,80	11,6	16,6	—	—	—	—	4,40	—	—	—	—	22,0	—
1,90	8,7	13,2	—	—	—	—	4,50	—	—	—	—	19,4	—
2,00	6,9	10,0	—	—	—	—	4,60	—	—	—	—	16,9	—
2,10	—	7,6	—	—	—	—	4,70	—	—	—	—	14,4	—
2,20	—	4,4	—	—	—	—	4,80	—	—	—	—	12,1	48,8
2,30	—	—	50,0	—	—	—	4,90	—	—	—	—	10,2	46,9
2,40	—	—	44,2	—	—	—	5,00	—	—	—	—	8,6	44,4
2,50	—	—	35,8	—	—	—	5,10	—	—	—	—	7,2	40,4
2,60	—	—	27,6	—	—	—	5,20	—	—	—	—	5,7	36,2
2,70	—	—	21,2	—	—	—	5,30	—	—	—	—	—	32,6
2,80	—	—	18,5	—	—	—	5,40	—	—	—	—	—	28,6
2,90	—	—	12,4	45,2	—	—	5,50	—	—	—	—	—	24,7
3,00	—	—	10,0	39,6	—	—	5,60	—	—	—	—	—	21,0
3,10	—	—	8,0	34,0	—	—	5,70	—	—	—	—	—	17,6
3,20	—	—	6,2	28,4	—	—	5,80	—	—	—	—	—	14,7
3,30	—	—	5,0	24,8	—	—	5,90	—	—	—	—	—	12,0
3,40	—	—	—	21,4	48,7	—							
3,50	—	—	—	18,0	46,6	—	6,00	—	—	—	—	—	9,9
3,60	—	—	—	14,8	44,4	—	6,10	—	—	—	—	—	7,8
3,70	—	—	—	12,3	42,2	—	6,20	—	—	—	—	—	5,6

Es bedeuten hierbei

Puffermischung Ia: 0,2 m-Lösung von Toluolsulfosäure-monohydrat (38,024 *g/l*) + 0,2 m-Lösung des Na-salzes,

„ Ib: 0,1 m-Lösung von Toluolsulfosäure-monohydrat (19,012 *g/l*) + 0,1 m-Lösung des Na-salzes,

„ Ic: 0,01 m-Lösung von Toluolsulfosäure-monohydrat (1,9012 *g/l*) + 0,01 m-Lösung des Na-salzes,

„ II: 0,01 m-Lösung von Brenzschleimsäure (1,1203 *g/l*) + 0,01 m-Lösung des Na-salzes,

„ III: 0,01 m-Lösung von Phenylessigsäure (1,3606 *g/l*) + 0,01 m-Lösung des Na-salzes und

„ IV: 0,01 m-Lösung von prim. Na-succinat (0,5903 *g* Bernsteinsäure + 0,8102 *g* Na_2-salz/*l*) + 0,01-Lösung des Na_2-salzes.

Ansetzen der einzelnen Puffer werden x *ccm* der Lösung der Säure (bei Puffer IV: des Mononatriumsalzes) mit äquimolarer Lösung des Natriumsalzes (bei Puffer IV: des Dinatriumsalzes) auf 50 *ccm* aufgefüllt; die Mischung wird mit 50 *ccm* Wasser verdünnt. In der Tabelle S. 346 sind die erforderlichen Lösungsmengen x zusammengestellt.

R. Klockmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. Lina Keil.

Literatur. Fritz Micheel, Chemie der Zucker und Polysaccharide. 399 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1939. Preis geb. RM. 28.40.

Das vorliegende Werk gibt eine zusammenfassende Darstellung der gesamten Chemie der Kohlenhydrate. Es behandelt namentlich auch die allgemeinen Beziehungen sowie die genetische Entwicklung und bringt auch die Konfigurations- und Konstitutionsbeweise. Dabei wird naturgemäß vor allem die Chemie der Zucker (Mono- und Oligosaccharide) behandelt. Es folgen dann Abschnitte über die Polysaccharide, die Cyclite und Cyclosen, über das biochemische Verhalten der Kohlenhydrate und schließlich über Vorkommen, Darstellung und technische Verwendung wichtiger Kohlenhydrate und einiger ihrer Derivate (Kunstseide, Filme und Folien), Verwendungszwecke für Cellulose-Ester, Gewinnung von Zucker aus Holz. Diese kurzen Angaben zeigen schon, welch interessantes Arbeitsgebiet hier abgehandelt wird. Die vielen Literaturangaben sind sehr zweckmäßig zusammengestellt, so daß man sich rasch orientieren kann. Jeder Chemiker, der sich mit der Untersuchung der Zuckerarten befaßt, wird das vorliegende Werk gern zu Hilfe nehmen, wenn er sich über irgendeine Frage unterrichten will. R. Fresenius.

1. Elementaranalyse.

Bestimmung von Halogen in organischem Material. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Halogene nach der Hydriermethode von C. Kelber[1]) und von K. W. Rosenmund[1]), nach H. ter Meulen und J. Heslinga[2]) und nach der Reduktionsmethode von A. Stepanoff[3]) sind von K. W. Alexejewski und J. S. Pikasin[4]) nachgeprüft worden. Nach ihren Befunden ist das bei hoher Temperatur und im Wasserstoffstrom ausgeführte Verfahren nach ter Meulen das schnellste und einfachste.

---

[1]) C. Kelber, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **50**, 305 (1917); K. W. Rosenmund und F. Zetzsche, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **51**, 578 (1918); vgl. diese Ztschrft. **79**, 258 (1930). — [2]) Neue Methoden der organischen Analyse 1917, S. 39. — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **48**, 643 (1909). — [4]) Journ. angew. Chem. (russ.) **3**, Nr. 2, 273 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 429 (1930); vgl. auch diese Ztschrft. **84**, 225 (1931).

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen hält D. Butescu[1]) die von C. Zulkowsky[2]) für die geeignetste. Unter Verwendung von Platin und Quarz als Katalysator wird die Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt und das entweichende Gas durch eine Natriumsulfit- und Natriumcarbonatlösung geleitet.

Durch Erhitzen mit Kaliumpermanganat im geschlossenen Rohr bestimmt J. A. Sanchez[3]) das Halogen, das nach dem Lösen in Wasser und Zerstören des Permanganatüberschusses mit Wasserstoffsuperoxyd im Filtrat nach Mohr titriert wird.

Nach F. K. Rewwa[4]) wird zur Bestimmung von Halogen die gepulverte Substanz (2—3 *g*) mit 30 *ccm* konz. Schwefelsäure 1 Stde. schwach erhitzt und durch ein angeschlossenes, 5%ige Alkalilauge enthaltendes Lungeröhrchen ein mäßiger Luftstrom geleitet. Nach Überführen des Röhrcheninhalts in einen Meßkolben kann das Halogen bestimmt werden.

Die Brauchbarkeit der Makrohalogenbestimmung für die Mikrohalogenbestimmung ist von E. P. Clark[5]) geprüft worden. Der Verfasser hat dabei festgestellt, daß die Methode genau, einfach und schnell ist. Bei der Bestimmung von Chlor und Brom nach Carius ist neben einer kleineren Einwage (25 *mg*) eine Verfeinerung der Wägung erforderlich. Die volumetrische Bestimmung von Jod nach Th. Leipert[6]) wird ausgeführt mit einer für Halbmikroanalyse geeigneten Apparatur. Nach Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom in einem mit Platin gefüllten Verbrennungsrohr wird das in Freiheit gesetzte Jod in 5%iger Natronlauge aufgenommen und zu Jodat oxydiert. Dann wird ein Überschuß von Kaliumjodid zugegeben und mit Thiosulfat titriert. Bei der Bestimmung aliphatischer Verbindungen ist das Verfahren von F. Vieböck[7]) anzuwenden.

G. Illari[8]) wendet sich gegen die Kritik von K. Heller[9]) und bestätigt durch wiederholtes Nachprüfen die Brauchbarkeit seiner Methode. Im Anschluß hieran betonen K. Heller und G. Patzelt[10]), daß das Verfahren von O. Gasparini[11]) nicht geeignet ist bei leicht sublimierbaren und bei schwer verbrennbaren Substanzen. Dagegen ist bei schwer flüchtigen Verbindungen der Apparat von Gasparini, bei flüchtigen

---

[1]) Bulet. Chim. pura apl. Soc. Române **33**, 83 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 710 (1932). — [2]) Monatsh. f. Chem. **6**, 447 (1885); vgl. diese Ztschrft. **25**, 120 (1886). — [3]) An. Farm. Bioquim. **1**, 121 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 2369 (1931). — [4]) Chem.-pharm. Ind. (russ.) 1933, S. 147; durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 3500 (1934). — [5]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **17**, 483 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 115 (1935). — [6]) Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 266 (1929); vgl. auch diese Ztschrft. **96**, 308 (1934). — [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 493, 586 (1932); vgl. diese Ztschrft. **99**, 156 (1934). — [8]) Annali Chim. Appl. **22**, 673 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1484 (1933). — [9]) Diese Ztschrft. **86**, 25 (1931). — [10]) Annali Chim. Appl. **23**, 391 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2166 (1934). — [11]) Gazz. chim. ital. **37**, II, 426 (1907); vgl. auch diese Ztschrft. **76**, 408 (1929).

Substanzen der Apparat von Illari[1]) anwendbar. Nach den Angaben von Heller[2]) soll die Elektrolyse in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure für die Bestimmung von Chlor brauchbar und der von Illari vorgeschlagenen vorzuziehen sein.

Auf die in einer früheren Abhandlung aufgestellte Forderung, bei der Bestimmung des Halogens Äthylalkohol und nicht Methylalkohol zu verwenden, weist M. Busch[3]) hin, da der Katalysator (palladiniertes Calciumcarbonat) den Äthylalkohol schneller aufnimmt und die Dehydrierung zum Aldehyd besser verläuft. Die Herstellung des Katalysators erfolgt mit frisch gefälltem Calciumcarbonat; dieses wird in reiner Luft getrocknet und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Für eine Analyse werden 3 *g* benötigt. Von einer frisch bereiteten alkoholischen Kalilauge wird so viel zur alkoholischen Lösung des Halogenids verwendet, daß die Konzentration der Gesamtlösung 3% beträgt. Das Alkalihalogenid wird dann durch Titration ermittelt.

Unter Einwirkung von metallischem Zink auf organische Halogenverbindungen reduziert M. B. Stschigol[4]) mit Wasserstoff in essigsaurer Lösung und Kupfersulfat als Katalysator. Nach dem Lösen der Substanz (0,2—0,4 *g*) in Essigsäure (20 *ccm*) gibt man 10—15 *ccm* Natriumacetat enthaltendes Wasser, 1 *g* gepulvertes Zink und 0,1 *g* krystallisiertes Kupfersulfat hinzu und läßt 1 Stde. in der Kälte stehen. Daraufhin erhitzt man einige Minuten auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, kühlt ab und filtriert. In dem Filtrat bestimmt man nach dem Versetzen mit 20—30 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung, 5 *ccm* 25%iger Silbernitratlösung und 1 *ccm* Eisenammoniumalaun-Lösung das Halogen.

Das mit Natriumsulfid abgespaltene Halogen in organischen Verbindungen der Fettreihe und der aromatischen Reihe wird nach A. E. Kretow, A. N. Pantschenko und K. K. Ssawitsch[5]) mit Silbernitrat gefällt und nach Volhard bestimmt. Eine Oxydation mit Permanganat ist bei Lösungen, die sich während der Analyse färben, erforderlich.

Auf eine schnelle Methode zur Bestimmung von Halogen in gewissen organischen Verbindungen von S. Krishna und J. Swarup[6]) sei kurz hingewiesen. Das Verfahren von A. Baumann[7]) und A. Kux[8]) soll nach Angaben von S. Krishna und B. Das[9]) auch auf die Bestimmung von Sulfingruppen anwendbar sein. In dieser Arbeit wird die Methode der Anwendung von Kaliumjodid und Kaliumjodat auf Sulfochloride geprüft. Hierbei ist das vorhandene Chlor der Hälfte des gebildeten Sauerstoffs äquivalent. Jedoch ist die Erfassung von labilem Halogen in Verbindungen mit Nitrogruppen oder Aldehydgruppen

---

[1]) Annali Chim. Appl. **19**, 443 (1929); vgl. diese Ztschrft. **84**, 465 (1931). — [2]) Diese Ztschrft. **79**, 256 (1929). — [3]) Angew. Chem. **47**, 536 (1934). — [4]) Pharm. Journ. (ukrain.) **2**, 509 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 1411 (1930). — [5]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **1**, 419 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1272 (1932). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 798 (1928). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **31**, 436, 447 (1892). — [8]) Vgl. diese Ztschrft. **32**, 129 (1893). — [9]) Quarterl. Journ. Indian Chem. Soc. **4**, 367 (1927); vgl. diese Ztschrft. **89**, 305 (1932).

nicht möglich, da das gebildete Nitrophenol sich wie eine schwache Säure verhält und selbst mit Kaliumjodid und Kaliumjodat reagiert.

Eine neue Halbmikrobestimmung von organisch gebundenem Halogen auf titrimetrischem Weg wird von W. Kimura[1]) beschrieben. Im Anschluß an eine Reihe älterer Arbeiten über Halogenbestimmungen, wie z. B. von H. Baubigny und G. Chavanne[2]), F. Vieböck[3]), A. Stepanow[4]) gibt Kimura an, daß man unter Anlehnung an die Methode von Stepanow mit Äthylalkohol und Natrium die unzersetzbaren, beständigen Halogenverbindungen vollkommen spalten kann bei Verwendung hochsiedender Alkohole wie n-Butylalkohol, Isoamylalkohol und Benzylalkohol. Hexabromstearinsäure läßt sich auf diese Weise innerhalb 5 Min. zersetzen, zum Unterschied gegenüber der Behandlung mit Äthylalkohol-Natrium, die 1 Stde. erfordert.

An Stelle von Wasserstoffsuperoxyd als Absorptionsflüssigkeit für Halogene nach F. Vieböck[5]) schlägt M. Oesterlin[6]) zur maßanalytischen Bestimmung von organisch gebundenem Chlor und Brom die Verwendung von Hydrazinhydratlösung vor, wodurch eine quantitative Absorption der Halogene auch bei Bildung saurer Gase und Dämpfe während der Verbrennung erreicht wird. Die Titration mit Mercurinitrat und Nitroprussidnatrium nach den Angaben von E. Votoček[7]) gibt mit 0,01 n-Lösungen und unter Abzug von 0,05 *ccm* vom Titrationsergebnis gute Werte. Sind halogenierte Basen zu bestimmen, so erfaßt man zuerst das ionogene Halogen direkt in salpetersaurer Lösung mit Mercurisalz und in einer zweiten Portion den Gesamthalogengehalt.

Mittels der Natriumperoxyd-Zuckermethode hat F. E. Beamish[8]) die Bestimmung der Halogene vorgenommen. Die Substanz wird mit Natriumperoxyd und Milchzucker 45 Sek. geschüttelt und dann ebensolang erhitzt (Schutzschirm!). Nach dem Lösen der Schmelze säuert man mit Salpetersäure an und versetzt nach dem Filtrieren mit einem Überschuß von 0,1 n-Silbernitratlösung. Der von J. F. Lemp und H. J. Broderson[9]) erwähnte nachteilige Einfluß des Überhitzens der Bombenspitze auf die Resultate konnte nicht beobachtet werden[10]).

Eine Vereinfachung der Methode der Chlorbestimmung von K. Rübke[11]) wurde von N. M. Miloslavski und W. F. Wepritzkaja[12]) vorgeschlagen. Der zur Verbrennung benötigte Apparat besteht

---

[1]) Fettchem. Umschau **42**, 32 (1935). — [2]) Compt. rend. **136**, 1197 (1903); vgl. diese Ztschrft. **43**, 56 (1904) — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 493, 586 (1932); vgl. diese Ztschrft. **99**, 156 (1934). — [4]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 4056 (1906); vgl. diese Ztschrft. **48**, 643 (1909). — [5]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 493 (1932). — [6]) Angew. Chem. **45**, 673 (1932). — [7]) Chem. Ztg. **42**, 257 (1918); vgl. diese Ztschrft. **60**, 417 (1921). — [8]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 352 (1934); vgl. diese Ztschrft. **112**, 75 (1938). — [9]) Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2069 (1917); vgl. diese Ztschrft. **74**, 317 (1928). — [10]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 348 (1933). — [11]) Ztschrft. f. angew. Chem. **36**, 156 (1923); vgl. diese Ztschrft. **67**, 289 (1925/26). — [12]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **5**, 860 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3473 (1933).

aus einer Lampe mit Glasglocke und einem Kugelrohr, das mit 3%iger Kalilauge gefüllt wird. Hieran schließt sich ein 1%ige Silbernitratlösung enthaltendes Gefäß. Zum Durchsaugen von Luft wird an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Bei aromatischen Verbindungen mit nicht über 50% Chlor ist das Verfahren zuverlässig, während es bei aliphatischen Verbindungen mit hohem Chlorgehalt zu niedrige Werte ergibt.

Die Natrium-Ammoniak-Methode wendet F. Govaert[1]) bei der Bestimmung der Halogene an, indem er 0,1—0,5 *g* Substanz in 30—50 *ccm* flüssigem Ammoniak löst. In Ammoniak unlösliche Verbindungen müssen vorher in einem Lösungsmittel gelöst werden, einerlei ob das Lösungsmittel in flüssigem Ammoniak sich löst oder nicht. Durch geeignetes Rühren kann eine Emulsion des Lösungsmittels mit dem Ammoniak bewirkt werden. Kleine Natriumstückchen werden dann nach und nach zugegeben, bis die blaue Farbe der gebildeten Natrium-Ammoniakverbindung bestehen bleibt. Das Ammoniak wird verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Halogen wie üblich bestimmt.

Die von E. Chablay[2]) ausgearbeitete und von Th. H. Vaughn und J. A. Nieuwland[3]) modifizierte Methode zur Bestimmung von Halogen, auch von Fluor, mit flüssigem Ammoniak und Natrium ist zuverlässig, schnell und genau. Ähnlich wie bei Govaert wird die Substanz mit flüssigem Ammoniak versetzt und nach dem Lösen langsam mit frisch geschnittenem metallischen Natrium versetzt. Nach ungefähr 2 Min. ist die Reaktion beendet, was an der blauen Farbe der Lösung zu erkennen ist. Zur Entfernung überschüssigen Natriums werden 5 *g* in flüssigem Ammoniak gelöstes Ammoniumnitrat zugegeben. Zum Eindampfen bis zur Trockne wird das mit einem Uhrglas bedeckte Becherglas bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Rückstand wird darauf mit Wasser aufgenommen; die so erhaltene Lösung wird auf 150 *ccm* aufgefüllt, mit Salpetersäure angesäuert und mit einem Überschuß von Silbernitrat versetzt. Das Halogensilber wird bei 135° getrocknet und gewogen. Sollten sich bei der Bestimmung feste organische Stoffe bilden, so werden sie nach Angabe von Vaughn vor dem Fällen des Halogensilbers abfiltriert oder mit aldehydfreiem Aceton in Lösung gebracht. Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch auf titrimetrischem Weg gute Resultate zu erhalten sind, sowohl nach Volhard als auch nach K. Fajans[4]).

Zur Beseitigung des bei der Bestimmung von Jod in kohlenstoffarmen Verbindungen beim Aufschluß mit Kalilauge auftretenden Fehlers schlägt A. Guerbet[5]) vor, das beim Ansäuern mit Schwefelsäure frei werdende Jod durch Reduktionsmittel in Kaliumjodid überzuführen. Er weist darauf hin, daß sich unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, der Aufschlußtemperatur und der Aufschlußdauer neben Kaliumjodid Kaliumjodat bilden kann, das aber durch weitere Behandlung nicht zu zerstören ist.

[1]) Compt. rend. **195**, 797 (1932). — [2]) Ann. Chim. [9] **1**, 510 (1914); vgl. diese Ztschrft. **91**, 83 (1933). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 274 (1931). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **64**, 351 (1924). — [5]) Journ. Pharm. Chim. [8] **18**, 262 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2860 (1933).

Bei der Bestimmung der Halogene nach D. Butescu[1]) wird das Verbrennungsrohr mit vernickeltem Quarzpulver beschickt, das durch Erhitzen von Quarz und Nickelhydroxyd im Wasserstoffstrom bei 300° hergestellt wird. Die mit Silberpulver gemischte Substanz wird dann im Wasserstoffstrom erhitzt. Der Schiffcheninhalt wird in Ammoniak gelöst; hierauf wird mit Salpetersäure das Halogen gefällt. Bei jodhaltigen Verbindungen löst man den Rückstand in Natriumthiosulfat und fällt nach dem Filtrieren das Silbersulfid, das in Salpetersäure gelöst und als Silberchlorid gefällt wird. Die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs beruht auf der katalytischen Bildung von Ammoniak aus Wasserstoff und dem gebundenen Stickstoff bei Anwesenheit von Nickel.

Die Verwendung von fein verteiltem Silber als Adsorbent schlägt A. D. Pelsch[2]) vor, da die Anwendung von Eisenspiralen als Adsorbenten bei der Bestimmung von Kohlenstoff in salzhaltigen Böden zum Zurückhalten der gebildeten Halogenverbindungen nicht geeignet war. Auswaschen der Substanz zur Entfernung der halogenhaltigen Stoffe ist nicht zu empfehlen, da durch das Auswaschen leicht Verluste eintreten können durch kolloidal in Lösung gehende organische Stoffe. Das Adsorptionsrohr wird mit einem Asbestkasten umgeben und auf 320° erhitzt. Zur Vermeidung eines Zusammenbackens wird das Silber vor dem Einfüllen in das Adsorptionsrohr erhitzt und dann durchgemischt. Das als Adsorbent dienende Silber kann mit metallischem Zink leicht aus Silberchloridrückständen hergestellt werden.

Ein Beitrag zur Bestimmung des Chlors neben Brom ist von F. Böck und G. Lock[3]) geliefert worden. Die Methode von H. Rose[4]) wurde unter Anwendung des in der Originalarbeit wiedergegebenen saugrohrartigen und aus schwer schmelzbarem Glas bestehenden Schutzrohrs wesentlich verbessert. Das durch den Aufschluß erhaltene Halogensilber wird durch eine bei 130—150° getrocknete Glassinterröhre filtriert, getrocknet und gewogen. Dann bringt man das Filterrohr waagrecht in das Schutzrohr und leitet unter Erwärmen in einem Luftbad bei 350—400° 1 Stde. Chlor durch das Rohr. Das Chlor kann durch Evakuieren des Filterrohrs entfernt werden. Auch Brom und Jod lassen sich auf diese Weise bestimmen. Hierbei werden die gewogenen Silberhalogenide während 2 Stdn. im Bromdampfstrom auf 350—400° erhitzt und in Silberbromid übergeführt. Durch Sättigen eines indifferenten Gases (N_2) mit Brom kann der Bromdampf leicht hergestellt werden. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate sollen genau sein.

Eine Methode zur Bestimmung von Jod in selenhaltigen organischen Verbindungen ist von F. M. Hamer[5]) angegeben worden. Nach dem Veraschen der Substanz nach Carius wird der Inhalt des Rohres mit Wasser gut ausgespült und in einem Becherglas

[1]) Bulet. Chim. pura apl. Soc. Române **34**, 105 (1931); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1225 (1933). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 184 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1093 (1936). — [3]) Chem. Fabrik **7**, 406 (1934). — [4]) Handbuch der analytischen Chemie **II**, S. 619 (1871). — [5]) Analyst **58**, 26 (1933).

1 Stde. gekocht. Zur Verhinderung des Ausfallens von Selensilber muß heiß durch einen Goochtiegel filtriert werden. Das Silberjodid wird dann mit salpetersäurehaltigem Wasser gut ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

Die Bestimmung von Jod in organischen Substanzen ist von E. Kahane und T. Tomescu[1]) mit Perchlorsäure vorgenommen worden. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Perchlorsäure[2]) im geschlossenen Rohr bei ungefähr 203° wurde beobachtet, daß eine Oxydation der jodhaltigen Substanz unter Bildung von Jodsäure, Kohlendioxyd und Wasser auftritt. Diese Beobachtung wurde zur Erfassung des Jods angewendet. Im Anschluß daran haben nun Kahane und Tomescu das Verfahren auch bei biologischem Material benutzt und damit gute Werte erhalten. Die Substanz (1—10 *mg*) wird in einem Kolben, der mit einer Bromwasser enthaltenden Vorlage versehen ist, mit einem Gemisch von Salpetersäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure zerstört. Zur Reduktion der beim Aufschluß gebildeten Jodsäure fügt man eine Lösung von Natriumarsenit hinzu. Das frei gemachte Jod wird in der Vorlage aufgefangen und durch Brom oxydiert, dessen Überschuß in essigsaurer Lösung verjagt wird. Nach Zusatz von Kaliumjodid wird das Jod jodometrisch bestimmt. Die Zerstörung der Substanz kann in 5—10 Min. beendet sein, und die Bestimmung selbst ungefähr in ½ Stde.

Die zur Bestimmung von Schwefel angewendete Lampenmethode ist nach Mitteilung von W. M. Malisoff[3]) zur Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen geeignet. Die Substanz wird in einem brennbaren Lösungsmittel (Naphtha, Methylalkohol) in der Standardschwefellampe verbrannt, wobei die von der A.S.T.M. (American Society Testing Materials) empfohlenen Maßnahmen einzuhalten sind. Die Berechnung entspricht der der Schwefelbestimmung, indem 1% Schwefel gleich 2,216% Chlor ist.

Die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Chlor von E. Gebauer-Fülnegg und E. Petertil[4]) gestattet die schnelle und einfache Analyse beider Elemente nebeneinander. Ist Schwefel allein zu bestimmen, so kann dies mit Abänderung nach der Methode von A. v. Asbóth[5]) geschehen. Die mit Soda und Natriumperoxyd gut durchgemischte Substanz wird nach Schmelzen in einem Nickeltiegel mit Wasser aufgenommen; die Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, die Schwefelsäure mit verdünnter Bariumnitratlösung und die Chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat gefällt. Zur Entfernung der Kieselsäure kann man die angesäuerte Lösung der Schmelze zur Trockne eindampfen, mit Salzsäure abrauchen, mit Wasser aufnehmen und die Kieselsäure abfiltrieren. Man kann auch, was aber ungenau ist, die Kieselsäure direkt nach dem Ansäuern der Schmelzlösung abfiltrieren.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. de France [5] **3**, 1982 (1936). — [2]) Compt. rend. **201**, 1195 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 428 (1935). — [4]) Monatsh. f. Chem. **48**, 619 (1927). — [5]) Chem. Ztg. **19**, 2040 (1895); vgl. auch diese Ztschrft. **51**, 508 (1912).

Eine einfache Serienbestimmung für Halogene in organischen Verbindungen haben S. Sabetay und J. Bléger[1]) angegeben, indem sie die Substanz (0,2—0,5 *g*) in 40 *ccm* Benzylalkohol lösen, dann 10 *g* K_2CO_3 zufügen und ½ Stde. zum Sieden erhitzen. Sobald die Flüssigkeit abgekühlt ist, werden noch 30—50 *ccm* Wasser zugegeben; dann säuert man mit Salpetersäure an und titriert nach Volhard. Die Methode hat insofern einen Nachteil, als sie nicht auf alle Verbindungen anzuwenden ist.

Zur Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen führen J. J. Thompson und U. O. Oakdale[2]) die Vorteile ihrer Methode[3]) an, die auf Oxydation mit rauchender Schwefelsäure und Destillation des gebildeten Halogens beruht. Die Methode ist auf alle Chlor-, Brom- und Jodverbindungen und auf niedrig siedende Verbindungen, wie z. B. auf Bromäthyl, anwendbar. Von der Verwendung von Sauerstoff und platiniertem Asbest kann abgesehen werden, ferner ist die Bestimmung von Metallen im Rückstand leicht durchführbar. Trotz großer Genauigkeit ist die Zeit wesentlich herabgesetzt.

Zur Bestimmung des Fluorgehaltes in fluorhaltigen Substanzen verdampft oder vergast unter Zersetzung G. Cadenbach[4]) ungefähr 0,3—0,6 *g* Substanz im Wasserstoffstrom in einem silbernen, von einem Asbestkasten umgebenen Verbrennungsröhrchen, das mit einer Heizspirale erhitzt wird. Das Gemisch von Wasserstoff und Dämpfen der Substanz wird dann unter einem silbernen Trichter verbrannt; die Flammengase werden mit einer Wasserstrahlpumpe durch eine Absorptionsflüssigkeit geleitet. Bei geringen Fluormengen wird eine 5%ige Lanthanacetatlösung und bei größeren Mengen stark essigsaure Calciumacetatlösung verwendet. Zur Vermeidung eines Überschäumens wird das Absorptionsgefäß für den qualitativen Nachweis von Fluor nach oben erweitert. Bei der quantitativen Erfassung des Fluors wird das Absorptionsgefäß mit 0,2 n-Kalilauge beschickt und mit Wasser aufgefüllt. Eine über das Einleitungsrohr gezogene, durchlochte Gummikappe ermöglicht ein gutes Verteilen der Verbrennungsgase. Nach beendeter Verbrennung, die an einer Abnahme der Leuchtkraft der Flamme zu erkennen ist, wird die Flüssigkeit in eine Silberschale gebracht und nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zum Sieden erhitzt, mit 0,2 n-Schwefelsäure schwach angesäuert und unter Sieden mit 0,2 n-Kalilauge auf schwach Rosa titriert.

Fluor und Bor bestimmen D. J. Pflaum und H. H. Wenzke[5]) durch Abwägen der Substanz mit Kaliumchlorat, Natriumperoxyd und Zucker in einer Gelatinekapsel und darauffolgendes Schmelzen in einer Schwefelbombe. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Ammoniumchlorid versetzt. Zum Vertreiben des Ammoniaks wird 1—2 Stdn. gekocht. Aus der heißen Lösung wird

[1]) Ann. Chim. anal. appl. **12**, 261 (1930). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 3466 (1930). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 1195 (1930). — [4]) Angew. Chem. **46**, 130 (1933). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 392 (1932).

das Fluor mit Calciumnitrat als Calciumfluorid gefällt und nach dem Filtrieren in einem Platintiegel geglüht. Zur Beseitigung des überschüssigen Calciums in dem Filtrat wird mit 4 n-Natronlauge versetzt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Ein Teil der Lösung wird mit Salzsäure unter Zusatz von Methylorange neutralisiert. Nach Zusatz von Mannit und Phenolphthalein wird mit 0,1 n-Natronlauge titriert.

Die Trennung von Alkyl- und Arylhalogen nach einer Modifikation der Methode von A. Stepanow ist von Q. Landis und H. J. Wichmann[1]) durchgeführt worden. Bei der Bestimmung der Gesamthalogene in Abwesenheit flüchtiger Bestandteile wird die Substanz am Rückflußkühler mit einem Überschuß von metallischem Natrium in Kerosen oder Xylol erhitzt, mit 3—5 *ccm* Amylalkohol versetzt und nochmals erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 20 *ccm* Wasser hinzugefügt. Ein Zusatz größerer Mengen Wasser und heftiges Schütteln beschleunigen die Zersetzung von Natrium. Nach Überführen in einen Scheidetrichter wird zur Neutralisation von Alkali mit verdünnter Salpetersäure behandelt und nach dem Ausschütteln mit Wasser in der wäßrigen Lösung das Halogen bestimmt.

Sind Halogene in Gegenwart oder in Abwesenheit von Aryl zu bestimmen, so benötigt man eine gesättigte Lösung von Kalilauge in n-Butylalkohol oder Amylalkohol (D 0,93, 14—15% Kaliumhydroxyd). Dann gibt man gleiche Volumina Lauge und die Lösung der Halogene in Kerosen oder Xylol in einen Kolben und erhitzt allmählich auf einem Glycerinbad. Nach dem Abkühlen ermittelt man den Halogengehalt wie bereits oben beschrieben.

Zur Erfassung des Halogengehaltes flüchtiger Verbindungen ist ein Überschichten des Reaktionsgemisches mit dem Lösungsmittel zu empfehlen, um ein Entweichen der Dämpfe vor der Zersetzung zu verhüten.

Der Gehalt an Arylhalogen ergibt sich somit aus der Differenz zwischen Gesamthalogen und Alkylhalogen. Lina Keil.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Fettuntersuchung. Zur Bestimmung der Dichte der Butter schneidet M. I. Gorjajew[2]) aus der Probe einen Würfel im Gewicht von 3—5 *g* heraus, bewahrt ihn 24 Stdn. bei 12—15° auf und wägt ihn an der Luft. Hierauf wägt man ihn in Methylalkohol oder Sonnenblumenöl.

Zur Bestimmung der Oxydationszahl von Butterplasma geben A. A. Rosanow und W. P. Lebedew[3]) zur Butter 20 *ccm* Schwefelsäure (D 1,5), schmelzen sie bei 90° auf dem Wasserbad und zentrifugieren.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 394 (1930). — [2]) Milch-Ind. (russ.) **4**, Nr. 4, 9 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1030 (1938). — [3]) Milch-Ind. (russ.) **4**, Nr. 4, 11 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1030 (1938).

5 *ccm* der sauren Flüssigkeit werden auf 25 *ccm* verdünnt und geschüttelt. Hierauf gibt man zu 50 *ccm* destilliertem Wasser und 5 *ccm* Schwefelsäure (1:3) 2 *ccm* des verdünnten Plasmas und einige Capillaren. Man erhitzt dann zum Sieden, versetzt mit 10 *ccm* 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung und kocht 10 Min. Jetzt fügt man 10 *ccm* 0,01 n-Oxalsäure zu und titriert schließlich auf Rosa. Die verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung, multipliziert mit dem Faktor 1,633, ergeben den Sauerstoffverbrauch in Milligramm je 1 *g* Butter.

Mit der quantitativen Bestimmung von Milchsäure in Butter haben sich H. C. Troy und P. F. Sharp[1]) befaßt. Die Verfasser gehen so vor, daß sie 25 *g* Butter mit Kupferhydroxyd fällen. Nach Berücksichtigung des Fettvolumens wird auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Im Filtrat werden die weiteren Prüfungen vorgenommen. Der Milchsäurebefund ist ein Kriterium dafür, ob die Butter aus süßem oder aus saurem Rahm hergestellt worden ist.

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung des Acetoin-Diacetyls in Butter und ihre Bedeutung für die Butterprüfung berichtet J. Csiszár[2]). Danach werden etwa 50 *g* Butter in einem größeren Reagensglas im Wasserbad geschmolzen, zentrifugiert und vom Butterschmalz durch Abgießen desselben befreit. 2,5 *ccm* des Butterserums werden mit 2,5 *ccm* 33%iger Kalilauge in einer Porzellanschale zusammengeschüttelt. In Gegenwart von Acetoin + Diacetyl tritt eine Rötung ein. Bei $^1/_2$stündigem Schütteln ist die Reaktion innerhalb 2 Stdn. beendigt.

Nach Y. Tomiyasu[3]) wird die quantitative Bestimmung des Acetoins in folgender Weise durchgeführt: 20 *ccm* der neutralen oder schwach sauren Lösung werden mit 15 *ccm* 20%iger Eisenchloridlösung auf dem Drahtnetz destilliert. Das Destillat wird ohne Kühlung in einer Mischung von 2 *ccm* 20%iger neutraler Hydroxylaminlösung, 5 *ccm* 20%iger Natriumacetatlösung und 2 *ccm* 10%iger Nickelchlorürlösung aufgefangen. Sobald $^3/_5$ abdestilliert sind (nach etwa 45 Min.), verschließt man die Vorlage und läßt sie über Nacht stehen. Bei Schnellbestimmungen erhitzt man langsam auf 85° und läßt 1 Stde. einwirken. Man filtriert dann den Niederschlag in einen Glasfiltertiegel ab, wäscht mit 100 *ccm* kalten Wassers, trocknet bei 110° und wägt. Die Acetoinmenge ergibt sich aus nachstehender Gleichung:

Gewicht des Acetoins = Menge des Niederschlages × 0,61 × 1,18.

Liegt ein Gemisch von Acetoin und Diacetyl vor, so führt man eine Bestimmung mit und eine ohne Eisenchlorid durch und wertet die Differenz aus.

Zum Nachweis von hoch gehärteten Fetten, von Hammel- und von Rindsfett in Butter und Butterschmalz (englisch: ghee) verwendet V. Venkatachalann[4]) folgende Methode: Das zu prüfende

[1]) Cornell Univ. Agric. Exp. Stat., Mem. **202** (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1030 (1938). — [2]) Mitt. landwirtsch. Versuchstation Ungarn **39**, 80 (1936); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2645 (1938). — [3]) Bull. agric. chem. Soc. Japan **13**, 82 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 464 (1938). — [4]) Analyst **62**, 732 (1937).

Butterfett wird bei 60° im Trockenschrank filtriert. 1 *ccm* des klaren Filtrates gibt man in ein Reagensglas (16 *cm* lang, 16—18 *mm* Durchmesser) und läßt die Pipette 30 Sek. austropfen. Hierauf fügt man 15 *ccm* Aceton-Alkoholgemisch (650 *ccm* reines trockenes Aceton, mit absolutem Alkohol auf 1 *l* aufgefüllt) zu, erwärmt die Röhre, schüttelt und verschließt mit einem Gummistopfen. 3 Stdn. hält man das Reagensglas auf einem Wasserbad bei 30°, nimmt es dann ohne zu schütteln weg und betrachtet im durchfallenden Licht. Selbst die kleinsten Krystalle sind ein Beweis für die Gegenwart von Hammel-, Rinder- oder gehärtetem Fett.

Die refraktometrische Bestimmung des Ölgehaltes im Mais behandelt eine Arbeit von H. Cleve[1]). Nach dem Verfasser eignet sich die von W. Leithe[2]) ausgearbeitete Fettbestimmungsmethode auch für Maisprodukte. Es wurden bei der Bestimmung des Brechungsindex von Mais verschiedener Herkunft folgende Werte erhalten:

La Plata-Mais: 1,4762; Rumänischer Mais: 1,4768;
Brasilianischer Mais: 1,4750; Schwarzer afrik. Mais: 1,4762;
Afrikanischer Mais: 1,4754; Deutscher Mais: 1,4752.

Zur Bestimmung des Säuregrades von Fetten unter feldmäßigen Bedingungen schlagen J. Axenow und S. Slobodkina[3]) folgende vereinfachte Methode vor. Da unter feldmäßigen Bedingungen die Probenahme nicht nach dem Gewicht, sondern nach dem Volumen erfolgen muß, rechnen die Verfasser die abgemessenen Volumina (bei tierischen Fetten bei 100°) durch Multiplikation mit dem Faktor 1,08 bei pflanzlichen Fetten und 1,16 bei tierischen Fetten auf Gewichte um.

Neue Untersuchungen über die Bestimmung des Butterfettgehaltes in Fettgemischen beschreibt B. Platon[4]). Da die A- und B-Zahlen der Gemische von Butterfett mit anderen Fetten sich nicht einfach aus den entsprechenden Zahlen der Bestandteile ableiten lassen, hat der Verfasser versucht, durch Änderung der Methode Zahlen zu erhalten, deren Höhe sich linear mit den Werten für einen Bestandteil ändert. Für diese Zahlen werden die Bezeichnungen α-und β-Zahlen vorgeschlagen. Sie entsprechen etwa der Hälfte der A- bzw. B-Zahl. Die Methode wird wie folgt durchgeführt: 5,0 *g* Fett werden über freier Flamme mit 2,3 *ccm* Kalilauge (1:1) und 8 *g* Glycerin verseift. Die in warmem Wasser gelöste Seife wird im Meßkolben auf 100 *ccm* aufgefüllt. Man schüttelt und läßt dann den Inhalt des Kolbens 5 Min. lang in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben ausfließen, bringt diesen hierauf auf 80—85° und setzt nach 15 Min. genau 25 *ccm* kalte Magnesiumsulfatlösung (150 *g* krystallisiertes Salz im Liter) zu. Unter wiederholtem Schütteln beläßt man den Kolben im Wasserbad (10 Min.) und kühlt dann rasch auf 20° ab. Nach weiteren 5 Min. wird die entstandene Magnesiumseife durch ein trockenes Filter abgesaugt. 100 *ccm* des Filtrats werden in einem 200 *ccm*-Kolben nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung

[1]) Mühlenlaboratorium **7**, 159 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **103**, 67 (1935). — [3]) Kriegs-Sanitätswesen (russ.) 1936, Nr. 10, S. 42; durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2094 (1938). — [4]) Kung. Landtbruks-Akad. Handl. Tidskr. **77**, 695 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2089 (1938).

mit verd. Schwefelsäure (20 *ccm* konz. Schwefelsäure in 100 *ccm* Wasser) versetzt (1—2 Tropfen). Bei 20° gibt man dann 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung hinzu und schüttelt 1 Min. Nach 5 Min. filtriert man durch ein trockenes Filter. 100 *ccm* des Filtrats werden nach Zusatz von 5 *ccm* Salpetersäure und 3 *ccm* Ferriammoniumsulfatlösung (14,3 *g* krystallisiertes Salz in 100 *ccm* Wasser) mit 0,1 n-Rhodanammoniumlösung titriert. Die Differenz im Rhodanammoniumverbrauch zwischen Blindprobe und Versuch ergibt die α-Zahl. Der Kolbeninhalt wird nach der Titration durch Nachspülen auf 225 *ccm* gebracht. Aus einem 400 *ccm*-Stehkolben (Jena), in den man die Lösung gebracht hat, destilliert man nach Zusatz von etwas Bimssteinpulver im Polenskeapparat 200 *ccm* ab und titriert das Destillat gegen Phenolphthalein mittels 0,1 n-Natronlauge. Die Differenz im Laugenverbrauch zwischen Versuch und Leerprobe liefert die β-Zahl des Fettes. Aus beiden Zahlen erhält man nach folgender Gleichung den Butterfettgehalt:

$$\text{Butterfettgehalt} = (5{,}5\,\beta - 0{,}44\,\alpha - 1{,}46)\ \%.$$

Im Durchschnitt zeigte die α-Zahl für sämtliche untersuchten Butterproben den Wert 3,33, die β-Zahl den Wert 18,78. Gegenüber Heu wirkt Silofutter erhöhend auf beide Zahlen ein. 7 Monate lange Aufbewahrung von Butterfett blieb ohne Einfluß auf die Zahlen.

Emily Grewe[1]) schlägt eine Methode zur Prüfung der Stabilität der durch Schlagen von Butter, Zucker und Ei erzeugten Emulsion vor. Hierzu füllt man eine gewogene Menge Schlagmasse in Röhrchen von 150 *mm* Länge und 26 *mm* Durchmesser und läßt bei 24—31°, entsprechend der verwendeten Fettart, stehen. Die nach einer bestimmten Zeit abgesetzte wäßrige Phase bzw. die Zeit, die zur Abscheidung einer bestimmten Menge der wäßrigen Phase notwendig ist, dient als Maß der Stabilität. — Langsame Hinzugabe macht die Emulsion stabiler. Im übrigen steigt die Emulsionsfähigkeit für Luft in der Reihenfolge: Butter, Butteröl, hydrierte Fette.

K. Sporzyńska[2]) hat die Methoden zum Nachweis der Verdorbenheit der Speisefette und Speiseöle nachgeprüft. Der Verfasser empfiehlt als brauchbar die Peroxydreaktion nach J. Gangl und W. Rumpel[3]), den Nachweis der Ketonranzigkeit nach K. Täufel und H. Thaler[4]) und die Kreis-Reaktion für den Nachweis der Aldehyde.

Über die Kreis-Reaktion berichtet R. Neu[5]). Der Verfasser hat die übliche Ausführung der Kreis-Reaktion zum Nachweis der Fettverdorbenheit etwas abgeändert: In einem kleinen Porzellanschälchen (5 *cm* Durchmesser) läßt man 2 *ccm* des Fettes von 10—12 *g* Kieselsäure-Gel restlos aufsaugen. Das erhaltene körnige Material wird in ein Chlorcalciumrohr eingebracht, dessen Kugel man mit etwas Glaswolle beschickt hat. Der obere Teil des Rohres wird mit einem rechtwinkelig gebogenen Glasrohr versehen, der untere Teil des Rohres zu einer Capillare

[1]) Cereal Chemistry **14**, 802 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2972 (1938). — [2]) Przemysl Chem. **22**, 3 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2974 (1938). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **103**, 380 (1935). — [4]) Vgl. auch diese Ztschrft. **95**, 290 (1933). — [5]) Chem. Ztg. **61**, 733 (1937).

ausgezogen, die in eine Lösung von 0,2 *g* reinem Phloroglucin in 100 *ccm* Alkohol oder 20%iger Salzsäure eintaucht. Das Rohr dient zur Aufnahme des ölgetränkten Gels und kann mit Wasser gekühlt werden. Als Vorlage genügen 10 *ccm* Lösung, die entweder aus 5 *ccm* 0,2%iger Phloroglucinlösung und 5 *ccm* konz. Salzsäure oder aus 10 *ccm* einer Lösung von 0,2 *g* Phloroglucin in 20%iger Salzsäure besteht. Nunmehr leitet man von oben her durch das Rohr einen kräftigen Strom feuchten Chlorwasserstoff, den man erhält, indem man einen trocknen Kohlendioxydstrom durch eine Waschflasche mit 25 *ccm* Salzsäure (D 1,18) und einen Trockenturm leitet, der mit salzsäuregetränkten Bimssteinstücken beschickt ist. Das Absorptionsgefäß wird zweckmäßig mit Eis gekühlt. Die bei positivem Ausfall gefärbte Lösung ist dann ohne weiteres zu spektrographischen Untersuchungen verwendbar. Bei negativem Kreis-Test tritt nach längerem Stehen nur eine Gelbfärbung auf. Ranzige Fette liefern Lösungen, deren Farbe nach einiger Zeit in Grün übergeht.

Über die Verfälschung von Walöl durch Brennöl (fuel oil) berichten E. R. Bolton und K. A. Williams[1]). Folgende Methode wird empfohlen: Eine ungefähr 30—40 *cm* lange Glasröhre von 17—25 *mm* innerem Durchmesser wird an einem Ende ausgezogen und mit diesem Ende mit einer Glasröhre von etwa 6 *mm* Durchmesser verbunden. Die Röhre wird vertikal aufgestellt und mit dem engeren Teil nach unten mittels Korkstopfens auf eine Filterflasche aufgesetzt. Das engere Ende der Röhre wird mit einem Wattepfropfen verschlossen. In die Röhre gibt man eine Suspension von aktiviertem Aluminiumoxyd in Petroläther (Siedepunkt 40—60°) und saugt schwach. Die Aluminiumoxydsäule soll eine Höhe von etwa 15—20 *cm* haben, darüber soll sich eine Petrolätherschicht von 5 *cm* befinden, bis der Versuch beendet ist. 20 *g* filtriertes Walöl werden in 80 *ccm* Petroläther aufgelöst; diese Lösung wird vorsichtig durch das Aluminiumoxydfilter gegeben, ohne die Oberfläche der Schicht zu verändern. Man saugt dabei ganz wenig. Stets soll die Flüssigkeit 5 *cm* über der Schicht stehen. Dann wird in derselben Weise mit Petroläther gewaschen. Im ganzen sollen zum Waschen 500 *ccm* Petroläther verwendet werden. Zum Schluß wird ganz abgesaugt und das Aussehen der Aluminiumoxydschichten beobachtet. Der Inhalt der Röhre wird dann mittels Glasstabs auf der breiten Seite des Rohres herausgeschoben. Etwa die ersten 3 *cm* der Säule werden mit 50 *ccm* Äther geschüttelt. Man filtriert die Lösung, wäscht das Filter und dampft das Filtrat und das Waschwasser ein. Der Rückstand wird nochmals in 50 *ccm* Petroläther aufgenommen und die erhaltene Lösung in gleicher Weise mit einer zweiten Aluminiumoxydsäule behandelt. Hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers ein brauner oder schwarzer Niederschlag, so liegt im Walöl ein Brennölgehalt über 0,005% vor. Ist der Rückstand schwach gelb, so ist das Öl unverfälscht. R. Strohecker.

Bestimmung von Fluor in Lebensmitteln. Mit der Fluorbestimmung in Lebensmitteln hat sich H. C. Lockwood[2]) befaßt. Es wird

[1]) Analyst **63**, 84 (1938). — [2]) Analyst **62**, 775 (1937).

eine Methode beschrieben, bei der man aus einem besonderen Apparat das Fluor als Silicofluorwasserstoffsäure mit Wasserdampf bei 135—150° überdestilliert. Ein CO_2-Strom soll das Stoßen vermeiden. Zur eigentlichen Bestimmung werden 19 *g* Substanz nach Zusatz von 0,1 n-Natronlauge getrocknet und verascht. Die Asche und etwa 15 *ccm* mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Wassers werden in den Destillationskolben gebracht, in dem sich etwas Glaswolle befindet. Man läßt dann 8—10 *ccm* konz. Schwefelsäure zulaufen und stellt den Kohlensäurestrom an. Das Destillat wird in einem 100 *ccm*-Kolben gesammelt. Anschließend fängt man nochmals 50 *ccm* auf. Für 150 *ccm* Destillat werden 45 Min. benötigt. Der Fluorgehalt wird dann im Destillat mit Hilfe des Zirkon-Alizarinreagenses ermittelt. Die bei Anwesenheit von Mangan sich bildende, die Bestimmung störende Chlormenge wird durch Nitrit beseitigt. Auffallend hohe Fluorgehalte zeigten die Teeproben (10—70 *mg* Fluor im Kilogramm). Bei den übrigen Lebensmitteln steigt der Fluorgehalt nicht über 2 *mg/kg*.

Zur Bestimmung kleinster Fluormengen in Lebensmitteln verwendet Th. von Fellenberg[1]) das Verfahren von H. H. Willard und O. B. Winter[2]) in etwas abgeänderter Form. Die Substanz wird unter Zusatz reinster Soda verascht. Dann destilliert man aus einem Glaskolben in schwefelsaurer Lösung bei 125° mit Wasserdampf. Hierbei geht das Fluor als Kieselfluorwasserstoffsäure über. Man fängt 3 Fraktionen zu je 10 *ccm* auf, neutralisiert die Destillate mit Alizarinsulfosäure als Indikator, setzt eine bestimmte Menge Salzsäure im Überschuß zu und titriert mit 0,01 n-Thoriumnitratlösung auf einen bestimmten gelbroten Farbton. Der Fluorgehalt wird einer Tabelle entnommen. Weine enthielten 0—0,3 *mg* Fluor im Liter, solche, die in der Nähe von Fabriken gewachsen waren, die Fluorverbindungen in die Luft entsenden, 0,41—0,54 *mg*. In einigen Weinen wurden 4,7—6,3 *mg* gefunden, die vermutlich von Spritzmitteln herrührten. Milchzähne enthielten 0,005—0,006% Fluor. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Hänel. Lina Keil.

Öle, Fette, Teer, Asphalt, Lack. Einen Beitrag zur laboratoriumsmäßigen Untersuchung von Schmierölen liefert J. Lang[3]). Er konstruiert einen Apparat auf Grund der theoretischen Überlegung, daß der Tropfpunkt eines Schmiermittels nach der Beziehung $t = f(p, m, w, e, t_m, N/P)$ vom Druck abhängig ist. In dieser Beziehung ist t der Erweichungs- oder Tropfpunkt, p der Seifengehalt in Prozent, w der Gehalt an Wasser, e der absolute Wert der inneren Reibung, t_m der Schmelzpunkt der Seifen, P die Penetration und N ein Symbol, das den übrigen Parametern der Schmiermittel entspricht.

[1]) Chem. Ztg. **61**, 778 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 213 (1934). — [3]) Przemysl naftowy **12**, 177 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 507 (1937).

Unter der Voraussetzung, daß t nicht nur als Schmelzpunkt, sondern als der Erweichungspunkt betrachtet wird, und unter der Annahme, daß die Penetrationszahl konstant bleibt, erhält man die Beziehung $t = f(p) \varnothing 1/P = \text{konst.}$; in dieser Gleichung ist $\varnothing$ der Rohrdurchmesser der verwendeten Apparatur, die zum Arbeiten nach dieser mathematischen Beziehung konstruiert worden ist. Sie besteht aus einer Reihe von Glasröhren mit gleichem Durchmesser (5 *mm*), die beiderseitig offen sind. Die Röhren stehen senkrecht in einem Öl-Luftbad und tragen 1 *cm* oberhalb des unteren Ausflusses eine Marke. Zur Untersuchung füllt man die Röhren bis zur Marke mit dem Schmierfett und gießt darüber so viel Quecksilber, daß man Drucke von 25,5, 51, 76,5 und 102 *g/qcm* erhält. Beim Erwärmen bestimmt man nacheinander die verschiedenen Erweichungspunkte. Für Tovoteöl wurden bei den genannten Drucken 59,6, 46,6, 37,4 und 30,0° gefunden, wenn $p = 0$ ist. Nach L. Ubbelohde beträgt der Erweichungspunkt 98°. Die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt und dem Verhalten des Schmiermittels bei tiefen Temperaturen wird dadurch zum Ausdruck gebracht, daß man den nach Ubbelohde ermittelten Schmelzpunkt durch $(P_{25}{}^0 - P_{-15}{}^0)$ dividiert, mit 100 multipliziert und gleich 1 P (dem „Penetrationsindex") setzt. Tovoteöl hat z. B. den Schmelzpunkt 95°, $P_{25}{}^0$ 324° und $P_{-15}{}^0$ 260°; $1\,P = +148^0$. Je größer der 1 P-Wert ist, um so größer ist der Nutzwert des Schmiermittels; der Wert P bringt insbesondere die Brauchbarkeit des Schmiermittels bei tiefen Temperaturen zum Ausdruck. Die verseifbaren und unverseifbaren Anteile in Tovoteölen oder in Schmiermitteln, welche Metallseifen enthalten, werden bestimmt, indem man das Schmiermittel in Benzol löst und mit wenig überschüssiger Salzsäure versetzt, wodurch die Seifen in Fettsäuren oder in leicht mit Laugen verseifbare Stoffe übergehen. Die gebildeten Chloride werden mit Wasser ausgeschüttelt; die Benzollösung wird nach G. Spitz und M. Hönig[1]) analysiert.

Zur Analyse der Schmieröle nach H. I. Waterman stellt E. Neyman-Pilat[2]) eine kritische Untersuchung an. An Hand zahlreicher Analysen von Schmierölen hinsichtlich ihres Gehaltes an aromatischen und naphthenischen Ringen sowie paraffinischen Ketten, ferner auf Grund der Kenntnis von Dichte, Molekulargewicht, Brechungsexponent und Anilinpunkt des vollständig hydrierten Produktes wird der Schluß gezogen, daß sich die Methode von Waterman[3]) sehr gut zur Kennzeichnung von Schmierölen eignet. Die Genauigkeit und die Fehlergrenzen, die sich durch ungenaue Bestimmung von Molekulargewicht und Anilinpunkt ergeben können, werden diskutiert.

Äquivalente Ausdrucksformen für die Öl- und Fettkonstanten werden von A. Otten[4]) ausgearbeitet und die bisher gebräuchlichen Ausdrücke wie Verseifungszahl, Jodzahl usw. abgelehnt. Es wird

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **31**, 477 (1892). — [2]) Petroleum 33, Nr. 7. Motorenbetrieb u. Maschinenschmier. **10**, 2 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5086 (1937). — [3]) J. C. Vlugter, H. I. Waterman und H. A. van Westen, Journ. Inst. Petrol. Technologists **21**, 701 (1935). — [4]) Fortschr. Chem. (russ.) **6**, 962 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 468 (1938).

vorgeschlagen, sämtliche Kennzahlen auf 1 *g* Fett zu beziehen. Die Verseifungszahl wird ersetzt durch die Zahl der Säureäquivalente, welche in 1 *g* Fett enthalten sind. Da die natürlichen Fettsäuren einbasisch sind, entspricht 1 Gramm-Äquivalent Kalilauge 1 Gramm-Äquivalent Fettsäure. Die Verseifungszahl, dividiert durch die Milligramm-Äquivalente Kalilauge, entspricht der Anzahl Kubikzentimeter n-Kalilauge, die zur Verseifung von 1 *g* Fett erforderlich sind. Die „Säureäquivalentzahl" des Fettes ist demnach die Zahl der Kubikzentimeter n-Kalilauge, die zur Verseifung von 1 *g* Fett notwendig sind.

Zur Kennzeichnung des Grades der Ungesättigtheit wird nicht die Prozentzahl des addierten Jodes angegeben, sondern der Gehalt des Fettes an Doppelbindungen verwendet. 1 *g* einer einfach ungesättigten Fettsäure addiert den Quotienten: 2000/Molekulargewicht an Jodäquivalenten. Die Hälfte dieses Wertes entspricht dann der Zahl der Doppelbindungen je 1 *g* Fett. Der Grad der Ungesättigtheit wird also ausgedrückt durch die Zahl der in 1 *g* Substanz enthaltenen Doppelbindungen; sie entspricht der Hälfte der Kubikzentimeter n-Jodlösung, die zur Sättigung von 1 *g* Fett verbraucht werden. Enthält die Säure nur eine Doppelbindung, so ist die äquivalente Jodzahlform der Säureäquivalentzahl gleich. Die Zahl der Doppelbindungen im Fettmolekül wird angegeben durch den Quotienten aus der Ungesättigtheitskonstante und der Säurekonstante. Ist dieser Quotient eine ganze Zahl, so liegt eine reine Fettsäure vor, ist sie nicht ganzzahlig, muß auf ein Gemisch aus verschiedenen Fettsäuren geschlossen werden. Auf Grund einer eingehenden Überlegung und an Hand zahlreicher Versuchsdaten wird gezeigt, daß das Verhältnis aus Jodzahl und Verseifungszahl, ausgedrückt in Äquivalenten und bezogen auf 1 *g* Öl, das „Öltrocknungsvermögen" kennzeichnet.

Eine empfindliche Reaktion zur Unterscheidung von mineralischen Ölen von Ölen tierischer und pflanzlicher Herkunft hat H. M. Ulrich[1]) ausgearbeitet. Mineralölhaltige, fette Öle, die keine fremdartigen Schwebestoffe enthalten und nicht stark gefärbt sind, geben nach dem Verseifen mit alkoholischer Lauge beim Verdünnen mit destilliertem Wasser eine Trübung. Treten die vorerwähnten Komplikationen ein, so empfiehlt es sich, 1—2 Tropfen des zu untersuchenden Öles in ein Reagensglas zu geben, mit 1 *ccm* Alkohol unter Erwärmen zu vermischen und mit 1 *ccm* alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß 15 Min. zu kochen. Nach dem Abkühlen füllt man bis zum Auftreten einer kräftigen Blaufärbung alkoholische Alkanninlösung und dann 5 Tropfen alkoholische Sudanlösung zu. Man spült die Innenwände des Reagensglases vorsichtig ab und füllt das Glas bis fast zum Rande mit Wasser. Nach einigem Stehen zeigt sich bei Gegenwart von Mineralöl über dem blauen Flüssigkeitsspiegel ein roter Ring; sind nur Spuren von Mineralöl vorhanden, so werden rote Tröpfchen beobachtet.

Über eine einfache Methode der Farbenbestimmung an Mineralölen und ihre Anwendung in Betrieb und Labo-

[1]) Fette u. Seifen **44**, 426 (1937).

ratorium berichtet H. Siebeneck[1]). Es werden mit dem Leitzschen 3 Stufen-Absolutcolorimeter[2]), mit weißem Licht und dem Spektralfilter 4 mit einem Filterschwerpunkt von 492 mμ sowie der Thielschen Graufilterlösung Extinktionsmessungen gemacht und die Raffinationszahlen von Spindel-, Turbinen-, Maschinen- und Zylinderöl ermittelt. Die Messungen werden ausgedehnt auf Reindestillate wie Benzin und Petroleum.

In einer Arbeit über Extinktionskoeffizient und Extinktionsquotient nimmt R. Koetschau[3]) zur Wahrung seiner Priorität Stellung zu den Ausführungen von H. Siebeneck[4]) über colorimetrische Messungen und stellt im Zusammenhang die colorimetrische Bestimmung der „Raffinationszahlen" mittels der im Pulfrichphotometer ermittelten absoluten Farbwerte[5]), dem Farbtyp und der Farbtiefe[6]), sowie den daraus errechneten Extinktionskoeffizienten bzw. Extinktionsquotienten dar.

Mit der Bestimmung des Trübungspunktes in dunklen Ölen beschäftigt sich W. R. van Wijk[7]). Er wirft ein durch eine Linse gesammeltes Strahlenbündel einer Lampe in das Öl, sammelt die Strahlen nach dem Austritt aus dem Öl wieder durch eine Linse und leitet sie auf ein Thermoelement. Als Trübungspunkt wird die Temperatur des Öles definiert, bei der die mit dem Thermoelement aufgenommene Kurve eine plötzliche Änderung zeigt.

Vergleiche über die Methoden zur Ermittlung der Alterungsneigung von Schmierölen für Kraftfahrzeuge stellt K. Noack[8]) an. Es werden acht Öle verschiedener Herkunft und Aufbereitungsart nach verschiedenen üblichen Methoden (Indiana-Methode, deutsche Schiedsmethode, Methode des britischen Luftfahrtministeriums, Oxydatormethode von F. Evers und R. Schmidt und die Methode von J. E. Hackford) gealtert und die nach den genannten Methoden vorgeschriebenen Kennzahlen ermittelt. Die Ergebnisse waren nicht zufriedenstellend, so daß von den verschiedenartig gealterten Ölen die gleichen Kennzahlen ermittelt werden mußten, allerdings ohne daß auf diesem Wege eine Einheitlichkeit der Klassifizierung erreicht wurde. Auch bei Gegenüberstellung der Viscositäts-, Dichte-, Neutralisationszahl- und Verseifungszahl-Änderung sowie des Asphaltgehaltes erhält man selbst innerhalb einer Alterungsmethode keine übereinstimmende Klassifizierung. Als Grund der divergierenden Resultate wird die Überspannung der Alterungsbedingungen und die Unvollkommenheit der an den gealterten Ölen vorgeschriebenen Untersuchungsmethoden erkannt, die häufig nur einen Teil der Alterungsprodukte erfassen. Um in den Ölen Alterungsstoffe zu erzeugen, die sowohl qualitativ als auch quantitativ den Alterungsstoffen entsprechen, welche bei den üblichen Beanspruch-

[1]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **34**, 109 (1937) u. Öl, Kohle, Erdöl, Teer **12**, 793 (1936). — [2]) Im Original wird irrtümlich durchgehend Calorimeter geschrieben. — [3]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **12**, 992 (1936). — [4]) Vgl. vorhergehendes Referat. — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 228 (1938). — [6]) Öl, Kohle, Erdöl, Teer **11**, 719 (1935). — [7]) Journ. Inst. Petrol. Technologists **22**, 754 (1936). — [8]) Angew. Chem. **50**, 876 (1937).

ungen entstehen, wird eine Laboratoriumsmethode vorgeschlagen, bei der mit dem Verdampfungsprüfer künstlich gealtert wird, wobei über die Öle bei 250° und einer Wasserspiegeldifferenz von 40 *mm* am Manometer 1 Stde. lang Luft gesaugt wird. Bei der Aufarbeitung der Alterungsprodukte werden das Erdölharz und der Asphalt in einem Arbeitsgang quantitativ durch Normalbenzin (Kahlbaum) ausgefällt und an Bleicherde adsorbiert. Die Isolierung der Alterungsstoffe geschieht dann durch Lösen in Chloroform bzw. in Benzol-Alkohol (1:1). Im Gegensatz zu den bisher üblichen Methoden wurden bei Anwendung dieses Verfahrens bei den acht geprüften Ölen gut übereinstimmende Resultate erhalten. Die Methode soll auch an Leichtkraftstoffen und Flüssiggas auf Brauchbarkeit geprüft werden.

Zur Bestimmung der Dampfblasenbildung von Kraftstoffen beschreiben P. Woog, Sigwalt und Moillac[1]) eine Apparatur, die es ermöglicht, bei jeder Temperatur die aus Kraftstoffen abgeschiedenen Mengen von Gas laufend abzulesen. Der zu prüfende Kraftstoff wird bei einem konstanten Unterdruck durch ein vertikal gelagertes Rohr gesaugt, das sich in einem Thermostaten befindet, in dem die Temperatur langsam gesteigert wird. Der Kraftstoff gibt unter dem Einfluß des Unterdruckes und der steigenden Temperatur die gelösten Gase frei, so daß in der Röhre ein gleichzeitiges Durchsaugen von flüssigem Kraftstoff und von Dampfblasen erfolgt. Als Maß für die zugelassene Dampfblasenbildung wird die Temperatur gewählt, bei der das Verhältnis Flüssigkeit-Dampf einen festgelegten Wert erreicht.

Eine Methode zur Bestimmung der Slighzahl wurde von E. Norlin[2]) ausgearbeitet. Als Slighzahl ist die Zahl von Milligrammen in Normalbenzin unlöslicher Asphaltstoffe definiert, die bei $2^1/_2$stündigem Einleiten von Sauerstoff in 10 *g* Öl bei 200° entstehen. Zu ihrer Bestimmung wird eine Ölprobe in einem Kolben mit langem Hals im elektrisch geheizten Bad erhitzt. Die nach Zusatz von 50 *ccm* Normalbenzin, Überführung in einen Erlenmeyerkolben und Auffüllen auf ein Gesamtvolumen von 100 *ccm* bei 25° nach 1stündigem Stehen ausgefällten Asphaltstoffe werden auf einem Papierfilter oder in einem Goochtiegel gesammelt, bei 103° getrocknet und gewogen.

Bei einer Laboratoriumsmethode zur Bestimmung der Stabilität von Flugzeugölen, die D. J. Kolomatzki und L. I. Stepanzow[3]) vorschlagen, werden 90 *ccm* Öl in einem genormten Apparat bei 415° 1 Stde. lang gecrackt. Im Spaltprodukt bestimmt man den in Benzin unlöslichen Niederschlag und den Koks. Die Stabilitätszahl des Öles entspricht dann dem hundertfachen Benzinniederschlag.

Zur Prüfung und Beurteilung von Benzolwaschölen erachtet E. König[4]) die unmittelbare Messung der Aufnahmefähigkeit für eine wichtige Ergänzung. Mittels eines Gasinterferometers wird der Teil-

[1]) Angew. Chem. **50**, 881 (1937). — [2]) Tekn. Tidskr. **67**, 22 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 703 (1937). — [3]) Petrol.-Ind. (russ.) 1936, S. 70; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2912 (1937). — [4]) Glückauf **73**, 325 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4314 (1937).

druck des Benzols aus Benzol-Waschölmischungen gemessen. Da innerhalb der praktisch vorkommenden Konzentrationen das Gesetz von den Teildrucken gilt, kann bei der Feststellung des Molekulargewichtes auch der theoretisch zu erwartende Teildruck rechnerisch ermittelt werden. Durch vergleichende Versuche mit verschiedenen Waschölen ergab sich, daß Phenole und Kresole im Waschöl die Auswaschung des Benzols ungünstig beeinflussen.

Einen neuen Prüfapparat für Kälteöle hat A. Steinbach[1]) konstruiert. In DIN 6553 sind die Stockpunkte für Kältemaschinen als Grundlage für die Beurteilung der Brauchbarkeit von Kälteölen festgelegt. Die Zweckmäßigkeit dieser Definition wird bezweifelt; auch die Festlegung auf die in der genannten Norm gegebenen Stockpunkttemperaturen für die drei Typen von Kältemaschinen tragen den praktischen Erfordernissen keine Rechnung. Es wird deshalb ein Laboratoriumsgerät ausgebildet, das eine genauere Erfassung des Fließpunktes unter weitgehender Ausschaltung störender Nebeneinflüsse und persönlicher Beobachtungsfehler ermöglicht. Der Apparat besteht aus einem Doppelmantelgefäß, in dessen äußeren Raum man Ammoniak oder ein anderes Kältemittel und Luft einleitet. Das verdampfte, mit Luft vermischte Gas ist durch einen Schornstein direkt mit dem Abzug verbunden. Im inneren Raum befindet sich das Prüföl, das zur Messung unten durch eine kalibrierte Öffnung in ein unter dem Doppelmantel befindliches Gefäß abfließen kann. Die Öffnung des Gefäßes wird durch ein am Thermometer befindliches Abschlußstück geöffnet bzw. geschlossen. Der Innenraum wird durch einen Deckel verschlossen, durch den ein zweites Thermometer und ein Rührer geführt werden. Gegen die Raumeinflüsse beim Ablaufen des Öles schützt ein Glasrohr, das oben dicht an die Apparatur anschließt, unten jedoch offen ist. In dem Glasrohr befindet sich neben dem Auffangglas noch eine Chlorcalciumschale zur Lufttrocknung. Im äußeren Raum befindet sich ein drittes Thermometer zur Messung der Verdampfungstemperatur. Die Außenwände der Apparatur, die auf einem Gestell ruht, sind isoliert. Zur Ölprüfung verschließt man die Abflußöffnung des inneren Raumes durch das Thermometer, füllt etwa 100 *ccm* des zu prüfenden Öles ein, setzt den Rührer in Gang und liest die Öltemperatur ab. Nunmehr beginnt die Kühlung des Öles, die je nach den Erfordernissen mit Ammoniak, mit Ammoniak und Luft oder durch irgendein anderes Kältemittel erzielt werden kann. Ist das Öl hinreichend steif geworden, was sich am Rührwerk ausprägt, so beginnt die eigentliche Prüfung, indem man durch Heben des Thermometers den Abfluß öffnet und ohne weiteres Rühren das ablaufende Öl beobachtet. Die Temperatur fällt anfangs sehr rasch, dann aber immer langsamer ab; beim kritischen Punkt hört der gleichmäßige Fluß auf und es bilden sich statt des Ölstrahles nur noch Öltropfen. Wenn sich diese Tropfen mit einer gewissen Regelmäßigkeit unmittelbar unter der Thermometerkuppe bilden, ist die Temperatur erreicht, die als Kennzeichen für die Grenze zwischen Fließen und Tropfen bezeichnet werden kann. Mit der Appa-

[1]) Chem. Fabrik **10**, 373 (1937).

ratur sind brauchbare Vergleichswerte zu erhalten, deren Reproduzierbarkeit von der genauen Einhaltung der Abmessungen des Apparates und von der Stellung der Thermometerkuppe im Abflußloch abhängt. Die Niveauänderungen im Ölraum während des Abfließens brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da die Zähigkeitswerte die Schwerkraft überwiegen. Die mit dem Apparat erzielbare Genauigkeit beträgt $\pm 0{,}5^0$. Bei einer Raumtemperatur von 22^0 lag die Fließgrenze nur um $0{,}5^0$ höher als bei $+2$ bis $+5^0$ Umgebungstemperatur, so daß dieser Fehler noch innerhalb der Versuchsstreuung liegt.

In einer Arbeit über die Benetzungsfähigkeit der Öle beschreibt E. Neyman-Pilatowa[1]) eine Methode, welche erlaubt, die Absorptionsfähigkeit der Mineralöle bei Raumtemperatur auf Metalloberflächen zu messen. Man vermischt mit einer stets gleichbleibenden Menge ferrum reductum eine bestimmte Menge Öl, behandelt das Gemisch mit Schwefelsäure unter Durchleitung von Kohlendioxyd und bestimmt maßanalytisch das gelöste Eisen. In einem Parallelversuch wird das unter den gegebenen Bedingungen ohne Verwendung von Öl gelöste Eisen ermittelt. Ist a die von der Schwefelsäure gelöste Menge Eisen aus reinem Eisenpulver, b die gelöste Menge Eisen nach Benetzen mit Öl und m die Einwage an Öl, so ist die Benetzungsfähigkeit $z = (a-b) \cdot 100/a \cdot m$. Gesättigte Öle zeigen niedrigere z-Werte als an dipolaren Verbindungen reiche Öle.

Die Untersuchungen über die Schmierwirkungen von Flüssigkeiten setzen J. Sameshima und M. M. Miyake[2]) mit Messungen von kinetischen Reibungskoeffizienten fort[3]). Polierte Stahlflächen werden in einem Apparat gegeneinander bewegt; dabei wird der Reibungskoeffizient von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Fettsäuren bestimmt. Der Reibungskoeffizient nimmt bei aliphatischen Alkoholen und Fettsäuren mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome ab.

Ihre Leinuntersuchungen haben F. H. Lehberg und W. F. Geddes[4]) durch Ausarbeitung einer refraktometrischen Methode zur Bestimmung der Jodzahl von rohen Leinölen fortgesetzt[5]). Fein gemahlene Leinsaat wird bei Zimmertemperatur ausgepreßt; von dem erhaltenen Öl wird bei 25^0 der Brechungsindex (b) bestimmt. Die Jodzahl (y) ergibt sich dann durch Berechnung nach der Regressionsgleichung $y = 266{,}18 - 1{,}7980 \times b$ mit einem mittlerem Fehler von $\pm 2{,}08$ Einheiten. Der Korrelationsfaktor zwischen den beiden Kennzahlen betrug $r = +0{,}980$. Die Methode arbeitet hinreichend genau zur Nachprüfung der Qualität von Leinsaat in verschiedenen Wachstumsgebieten, von neuen Arten und Kreuzungen sowie für Ölmühlen als Test für die Trockenfähigkeit ihres Rohmaterials. Sie ist aber auf Handelsleinöl oder vorher erhitzte oder dumpfige Leinöle nicht anwendbar, da

[1]) Przemysl naftowy **11**, 406 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2068 (1937). — [2]) Bull. Chem. Soc. Japan **12**, 96 (1937). — [3]) H. Akamatu und J. Sameshima, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 791 (1936). — [4]) Canad. Journ. Res. **15**, 349 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4405 (1937). — [5]) Canad. Journ. Res. **14**, 45 (1936); vgl. diese Ztschrft. **113**, 237 (1938).

der Brechungsindex in seiner Beziehung zur Jodzahl durch freie Fettsäuren, durch Oxydation oder durch Polymerisation beeinflußt wird. Ätherextrakte der Leinsaat bewährten sich für die Prüfung nicht.

Über die Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen bei Ölen und Harzen berichtet E. Rossmann[1]). Die Bromdampf-Jodzahl wird in ihrer analytischen Bedeutung in Parallele gesetzt mit der rhodanometrischen Methode von H. P. Kaufmann. Die Rhodanmethode erlaubt, in Verbindung mit einer Jodzahlmethode verschieden ungesättigte Fettsäuren in einem Gemisch zu erkennen. Die Bromdampfzahlbestimmung, mit einer anderen Jodzahlmethode kombiniert, gestattet dagegen, die Zahl der konjugierten neben den nicht konjugierten Doppelbindungen zu bestimmen und bei Verwendung verschiedener Ausführungen der Bromdampfzahlbestimmung auch die Zahl der labilen Kohlenstoffringbindungen neben den ungesättigten Kohlenstoffbindungen festzulegen. Die Bromdampfaddition kann als „kurze" Bromdampf-Jodzahl bei einer Einwirkungszeit bis zu 30 Min. und als „lange" Bromdampf-Jodzahl bei einer Einwirkungsdauer über Nacht ausgeführt werden. Bei kurzer Einwirkungszeit werden nur die konjugierten und die nicht konjugierten Doppelbindungen erfaßt, während bei vielstündiger Einwirkungsdauer auch die labilen Kohlenstoffbindungen der Bromaddition unterliegen. Die Kombination beider Methoden vermag interessante Aufschlüsse über den Molekülbau zu geben. Bei Verwendung der kurzen Einwirkungsdauer werden manchmal sterisch gehinderte Doppelbindungen in Nachbarschaft negativer Gruppen, wie bei 2,3-Ölsäure und Maleinsäure, nicht erfaßt. Zimtsäure hingegen oder Sorbinsäure geben schon volle Bromanlagerung, da die Carboxylgruppe durch die Konjugation der Doppelbindung in ihrer Wirkung abgeschwächt wird. Substanzen, die eine OH-Gruppe in Nachbarschaft zur Doppelbindung enthalten, wie z. B. Ricinolsäure und Stearinsäure, geben je nach Bromeinwirkungszeit und Bromüberschuß stark erhöhte Bromdampf-Jodzahlen. Auch bei anoxydierten trocknenden Ölen wird die gleiche Beobachtung gemacht. In solchen Fällen führen auf 2—5 Min. verringerte Bromierungszeiten, gute Oberflächenverteilung und geringer Bromüberschuß zu annähernd richtigen Zahlen. Die bromometrische Lösungsmethode von H. P. Kaufmann ist bei solchen Beispielen vorzuziehen.

Für komplizierte Substanzen gibt die titrimetrisch ermittelte Bromdampfzahl unter Umständen zu hohe Werte, so daß dann der gravimetrischen Bestimmung der Vorzug zu geben ist; dies gilt besonders bei sehr wenig flüchtigen Substanzen, weil sich hier das überschüssige Brom leicht vertreiben läßt. Für Terpene und Kolophoniumsäuren sind wegen der Flüchtigkeit der Stoffe die Jodzahlen nur titrimetrisch zu ermitteln; die Werte sind aber stets erhöht und sehr unsicher. Genaue Einhaltung von bestimmtem Bromüberschuß und kurzer Einwirkungszeit könnte auch hier zu konstanten Werten führen, die aber den theoretischen für die Doppelbindungen meist nicht entsprechen. Es wird versucht, eine Erklärung dafür zu geben, warum bei den normalen Jodzahlmethoden

[1]) Angew. Chem. 50, 187 (1937).

teilweise unregelmäßig erhöhte Werte gefunden werden: läßt man mit Bromdampf gesättigte Luft von Atmosphärendruck mehrere Tage auf amerikanisches Holzöl im Dunkeln einwirken, so findet man Bromdampf-Jodzahlen, die der Addition von 4 Brommolekülen an die Elaeostearinsäure entsprechen; da kein Halogenwasserstoff entsteht, ist Substitution ausgeschlossen; das vierte Brommolekül muß also durch Restvalenzen gebunden sein, so daß es bei der Titration nicht erfaßt wird. Da in den anderen Jodzahlmethoden das überschüssige Halogen durchweg durch Titration bestimmt wird, entzieht sich das durch Restvalenzen locker gebundene Halogen stets der Bestimmung, so daß Überjodzahlen erhalten werden.

Chemische Methoden für die Trennung von Erdölemulsionen empfiehlt G. W. van Dedem[1]). Das Wasser in Wasser-Ölemulsionen wird durch Zusatz von Neutralseifen der Ölsäure oder von flüssigen, gesättigten Fettsäuren, von Linolsäure, von Seifen der Naphthensäuren und von neutralen oder schwach sauren Ricinusoleaten abgetrennt. Statt der Ricinusoleate kann auch Türkischrotöl mit veresterter Sulfogruppe verwendet werden.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Verunreinigung von Ölen durch Wasser hat M. Damany[2]) ausgearbeitet. Es beruht auf der Messung der Veränderung der Dielektrizitätskonstante in mit Wasser verunreinigten Ölen. Die Methode ist vor allem dazu bestimmt, auf Schiffen den Gehalt des Öles an Seewasser zu ermitteln.

Über den Nachweis von Harzen in fettem Öl oder Firnis für die Bedürfnisse der Praxis, insbesondere des Apothekers, hat Walter Meyer[3]) ein Verfahren ausgearbeitet. Zur Feststellung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen wägt man etwa 5 *g* des Firnisses genau ein und trocknet ihn 4 Stdn. auf dem kochenden Wasserbad in einer offenen Schale und anschließend $^1/_2$ Stde. bei 105° im Trockenschrank. Der Gewichtsverlust in Prozenten ergibt die flüchtigen Bestandteile. Abweichungen sind möglich bei Anwesenheit hochsiedender Weichmachungsmittel und hochsiedender Verdünnungsmittel sowie infolge einer möglichen Oxydation des Leinöles. Durch Bestimmung des Unverseifbaren wird dieser Fehler ausgeglichen. Zur Feststellung des Gehaltes an fettem Öl und an Harzen werden 10 *g* des Firnisses in einen Verseifungskolben genau eingewogen; das Lösungsmittel wird im Trockenschrank verjagt und der Kolbenrückstand mit alkoholischer 2 n-Kalilauge verseift. Nach Verdampfung des Alkohols wird die Seife quantitativ in einen Scheidetrichter übergeführt und mit Salzsäure zersetzt; die abgeschiedenen Fett- und Harzsäuren und das Unverseifbare werden in Äther aufgenommen. Die Ätherauszüge, die bisweilen noch Reste organischer Säuren aus Kunstharzen enthalten, werden gegen Methylorange neutral gewaschen, der Äther wird verdampft und der Rückstand gewogen. Dieser Rückstand wird zur Bestimmung der Harzsäuren in 15 *ccm* absolutem Alkohol gelöst,

[1]) Oil Gas Journ. **36**, 65 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3989 (1937). — [2]) Angew. Chem. **50**, 877 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. **112**, 63 (1938). — [3]) Deutsche Apoth.-Ztg. **52**, 1144 (1937).

die Lösung mit einer Mischung von 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 4 *ccm* absolutem Äthanol versetzt, 15 Min. am Rückflußkühler schwach gekocht, mit 60 *ccm* 10%iger Kochsalzlösung vereinigt und im Scheidetrichter dreimal mit Äther ausgeschüttelt; die Ätherauszüge werden neutral gewaschen, mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein alkalisiert und durch Zusatz von Wasser in zwei Schichten getrennt. Die Ätherschicht enthält den gebildeten Ester und das Unverseifbare; in der wäßrigen Schicht sind die Harzseifen gelöst. Zur Trennung läßt man 4 Stdn. absitzen und äthert die Seifenlösung noch zweimal aus. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man mit Wasser seifenfrei und vereinigt das Waschwasser mit der Harzseifenlösung. Aus dieser verdampft man den Alkohol, zerlegt die Seife mit Salzsäure, nimmt die Harzsäure in Äther auf und trocknet den Ätherrückstand bis zur Gewichtskonstanz.

Zur Messung der Viscosität von Schmierölen bei tiefen Temperaturen benutzen Y. Tanaka, R. Kobayasi, T. Tsukuda und T. Ôno[1]) ein kalibriertes Rohr, aus dem das Öl durch seine eigene Schwere in ein U-förmig gebogenes, erweitertes Rohr, das unmittelbar angeschlossen ist, abfließt. Die Vorrichtung wird in einem doppelwandigen Holzkasten aufgehängt, dessen Innenraum im Temperaturbereich von $+10$ bis -40^0 durch Kohlensäureschnee oder Heizung auf $\pm 5^0$ konstant gehalten werden kann. Es werden noch Gesetzmäßigkeiten für tief stockende Öle angedeutet.

Die Verwendung eines Nomogramms mit Kennlinien zur Bestimmung der Viscosität von Schmierölen gibt J. Groff[2]) an. Er wandelt die graphisch-logarithmische Darstellung nach der A. S. T. M.-Formel durch ein Koordinatensystem in eine graphische Wiedergabe von Kennlinien um. Durch dieses Kennliniensystem werden verschiedene technische Probleme, z. B. die Klassierung der Öle, die Umrechnung von Viscositätseinheiten, das Problem von Ölmischungen und die Bewertung von Ölen im Gebrauch gelöst.

Zur Chemie des Walöls und seiner Normung wertet A. Schwieger[3]) die vorhandene Literatur aus und ermittelt auf Grund der bekannten Konstanten die Zusammensetzung des Öles. Aus den gesammelten Erkenntnissen ergeben sich Vorschläge für die Normung.

Einen wirksamen Fraktionsaufsatz für die qualitative und quantitative Prüfung der natürlichen Fette hat H. E. Longenecker[4]) konstruiert. Zur besseren Trennung der Fettsäuren durch Destillation wird ein mittels elektrischer Heizung auf die notwendigen Temperaturen zu erwärmender Aufsatz verwendet. Er besteht aus einem 90 *cm* langen und 17 *mm* weiten Rohr aus Pyrexglas, das auf eine Länge von 60 *cm* gefüllt ist. Der Aufsatz ist umgeben von einem zweiten Pyrexglasrohr, auf welches Nickel-Chromdraht aufgewunden, der durch ein drittes Glasrohr von 33 *mm* Durchmesser äußerlich geschützt ist. Zwischen der Kolonne und dem Heizrohr sowie am oberen Ende der

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **39**, 121 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3904 (1937). — [2]) Angew. Chem. **50**, 883 (1937). — [3]) Fette u. Seifen **45**, 64 (1938). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 199 T (1937).

Kolonne ist je ein Thermometer eingebaut. An die Kolonne schließt sich ein Kühler an; ein Glashahn mit 2 *mm*-Bohrung reguliert die Abnahme des Destillats; eine weitere Verbindung besteht zum Vakuum. Die Dampftemperatur am Kopfende des Aufsatzes soll während der ganzen Destillation, ausgenommen gegen Ende, mit der Siedetemperatur des destillierenden Stoffes übereinstimmen. Die Siedetemperaturen der einzelnen Fettsäuren der homologen Reihe unterscheiden sich je nach dem Vakuum (0,1—2 *mm*) um 15—20°. Die Dichtungen der Vorrichtung bestehen aus guten Korkstopfen. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die Destillation so geleitet wird, daß in der Kolonne keine sichtbaren Kondensationen von Flüssigkeiten auftreten. Die Destillationsgeschwindigkeit beträgt für einfache Estermischungen 20—25 *g* je Stde.; komplizierte Mischungen benötigen mehr Zeit. Polymerisation bzw. Zersetzung wurden selbst bei Destillation von hochungesättigten Fischölfettsäuren nicht beobachtet. Ölsäure- und Linolsäureester konnten nicht getrennt werden; mit Ausnahme der Fettsäuren mit 16 und 18 Kohlenstoffatomen, die geringe Mengen von Mischfraktionen bilden, ergibt die Fraktionierung der festen Fettsäuren völlig reine Verbindungen.

Ein colorimetrisches Schnellverfahren zur Wollfettbestimmung führen E. K. Silberkweit und L. A. Wassiljew[1]) folgendermaßen aus: Sie extrahieren eine Probe der Wolle mit Chloroform und zersetzen die erhaltene Lösung mit konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid. An Hand von Vergleichslösungen kann man nun aus der Farbe der Lösung die Konzentration an Wollfett colorimetrisch bestimmen.

Im Verlauf ihrer Untersuchung über eine neue Methode zur Analyse der Abfallsäuren der Mineralölraffination[2]) geben E. Holzman und S. Suknarowski[3]) eine neue Wasserbestimmung an. Die nach D. Holde und W. Bleyberg ausgeführte Wasserbestimmung durch Destillation mit Xylol liefert infolge der Reduktion der freien Schwefelsäure zu Wasser und Schwefeldioxyd unrichtige Werte. Zur Vermeidung einer Zersetzung der Abfallsäure wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: 10 *g* Abfallsäure verdünnt man mit 10—20 *ccm* Wasser und vermischt mit 100 *ccm* Xylol oder Benzol bis zur nahezu völligen Lösung der Säure. Nach Zusatz von 15 *g* reiner wasserfreier Soda rührt man gut durch und bestimmt das Wasser durch Destillation. Zur Ermittlung des durch Neutralisation gebildeten Wassers wird der Destillationsrückstand mitsamt dem Xylol in einer größeren Menge Wasser gelöst und unter Zusatz von Benzol in einen Scheidetrichter gebracht. Man läßt nach dem Ausschütteln die wäßrige Lösung in einen Meßkolben ab; die benzolische Lösung wird mit warmem Wasser ausgewaschen und das Waschwasser mit der wäßrigen Lösung vereinigt. In 20 *ccm* der wäßrigen Flüssigkeit bestimmt man den Sodagehalt mittels 0,5 n-Salz-

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **10**, 570 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3981 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 227 (1938). — [3]) Przemysl Chem. **21**, 225 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 229 (1938).

säure; aus dem zur Neutralisation verbrauchten Natriumcarbonat errechnet sich die bei der Neutralisation gebildete Menge Wasser. Ist A die Menge des bei der Destillation mit Xylol erhaltenen Wassers, B das zugesetzte, X das bei der Neutralisation erhaltene Wasser und D die Abfallsäure in Grammen, dann berechnet sich der Wassergehalt in Prozenten nach: $\% H_2O = [A - (B + X)] \cdot 100/D$. Sind die Abfallsäuren flüssig und reich an Sulfosäuren, so genügen bei der ersten Verdünnung der Rohsäure 5 *ccm* Wasser, während bei festen Säuren manchmal ein wesentlich höherer Wasserzusatz notwendig ist.

Die Bestimmung von Butenen in Raffineriegasen nimmt W. A. McMillan[1]) nach der Ausfriermethode mit der dafür konstruierten Apparatur[2]) vor. Sie wird auch auf gecrackte Petroleumgase angewendet. Alle 4 Kohlenstoff-Kohlenwasserstoffe können mit einem Fehler von weniger als $\pm 0{,}15\%$ erfaßt werden. Lediglich die isomeren 2-Butene entziehen sich der Methode. Zur Bestimmung dieser Butene läßt man die Gase mit einem gemessenen Volumen trockenen Chlorwasserstoffgases reagieren und kondensiert das Reaktionsgemisch. Die Volumenverringerung ist gemäß der Gleichung:

$$1 \text{ Vol. } C_4H_8 + 1 \text{ Vol. } HCl = 1 \text{ Vol. } C_4H_9Cl$$

ein direktes Maß des Isobutengehaltes.

In einer Arbeit über die Anwendung der Destillation im Kathodenvakuum zur Beurteilung der Kohlenteerpeche und der Petrolpeche von A. Vila und P. Blancheteau[3]), die auf früheren Versuchen[4]) fußt, wird gezeigt, daß Verbindungen mit langer oder mit stark verzweigter Kette, die auch an einen Kern gebunden sein kann, wesentlich unstabiler sind als Verbindungen aus einem Kern oder aus mehreren Kernen mit oder ohne lange Kette.

Die Extraktionsmethoden zur Bestimmung der Säuren im Teer und die Beeinflussung der Genauigkeit der Bestimmungen werden von C. H. Fisher und A. Eisner[5]) kritisch geprüft. Es zeigte sich, daß nur 10%ige Alkalilaugen zur Bestimmung der Teersäuren geeignet sind, da stärker konzentrierte Lauge auch beträchtliche Mengen der nicht sauren Bestandteile, vor allem die Basen des Teers, löst; verdünntere Laugen erschweren die Verarbeitung durch Emulsionsbildung. Die Teerbasen werden am besten durch 10%ige Schwefelsäure, die mit Natriumchlorid, Kaliumsulfat oder anderen anorganischen Salzen gesättigt ist, extrahiert. Alle anderen verwendeten Säuren lösen auch beträchtliche Mengen der tiefer siedenden Teersäuren. Es empfiehlt sich, zur Erhaltung zuverlässiger Resultate in allen Fällen zuerst mit Säure und dann mit Alkali zu extrahieren.

Eine Arbeit über die dienometrische Bestimmung des Anthracens in Rohanthracen und Anthracenölen von H. P. Kaufmann, J. Baltes und L. Hartweg[6]) beruht auf der früher aus-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 511 (1937). — [2]) U. S. P. 2005323 (1936). — [3]) Rech. et Invent. **17**, 57 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 703 (1937). — [4]) A. Vila, Compt. rend. **203**, 1166 (1936). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 213 (1937). — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 2559 (1937).

gearbeiteten Methode[1]) der Dienometrie des Anthracens, die jetzt auch auf technische Anthracenprodukte, wie Rohanthracen und Anthracenöle, ausgedehnt wird. Durch Bestimmung der Dienzahl dieser Körper auf jodometrischem Weg und Umrechnung auf reines Anthracen läßt sich der Anthracengehalt nach der Formel: % Anthracen = 100 DZ/142,54 leicht ermitteln. Voraussetzung für das Gelingen der Analyse sind Abwesenheit von anderen Stoffen, die Maleinsäureanhydrid zu binden vermögen, völlige Trockenheit der Substanzen und das Fehlen saurer oder alkalischer Bestandteile.

Eine Bestimmung der Fleckzahl von Asphalt haben H. E. Schweyer und H. C. Howell[2]) ausgearbeitet. Aufgabe der Fleckzahl ist, die Neigung eines Asphalts zum Schwitzen zu bestimmen. 1 *g* des kalten Asphalts wird auf $\pm 0{,}02$ *g* genau abgewogen, zu einer Scheibe von 1,5 *cm* Durchmesser geformt und zwischen zwei Schichten eines Spezialpapiers, von welchen jede aus 16 Lagen besteht, gelegt. Das Papier besitzt eine Dicke von 0,015 *mm*; 2880 Quadratfuß wiegen sieben amerikanische Pfund[3]). Zur Erweichung des Asphalts wird das vorbereitete Paket im Thermostaten 1 Stde. auf $54{,}4^0 \pm 0{,}23^0$ erwärmt. Dann beschwert man das Paket mit einem Gefäß von 5,6 *cm* Durchmesser, das mit Füllung, je nach der Qualität des Asphalts, entweder 50 *g* oder 400 *g* wiegt. Unter Beibehaltung der Temperatur von $54{,}4^0$ läßt man 5 Tage stehen. Die Fleckzahl ist dann gleich der Nummer des Papierblattes, das, vom Asphalt aus gerechnet, eben noch durchfeuchtet ist. Die Versuchsbedingungen müssen genau eingehalten werden, da geringe Druck- und Temperaturschwankungen die Resultate erheblich beeinflussen.

Eine Apparatur zur Herstellung von einheitlichen Prüffilmen aus Schellack und anderen Materialien hat P. E. Bruins[4]) konstruiert. Sie erlaubt, Filme beliebiger Dicke mit einer Toleranz von $\pm 0{,}0001$ Zoll (1 engl. Zoll = 25,3995 *mm*) herzustellen.

Bindemittelfilme ohne Unterlage stellen E. H. Bayor und L. Kampf[5]) dadurch her, daß sie nach Abtrennung des Pigments aus dem Lack diesen auf eine dünne Aluminiumfolie gießen, trocknen lassen und das Aluminium mit 10%iger Salzsäure unter Zusatz von 1 Tropfen Platinchloridlösung entfernen. Um der Folie die nötige Stabilität zu geben, taucht man die Kanten vor der Säureeinwirkung in geschmolzenes Paraffin, so daß an diesen Stellen das Aluminium erhalten bleibt und der Film sich in einem Metallrahmen befindet. Das Verfahren soll die Prüfung der Bindemittel von Anstrichfarben ermöglichen.

L. Hänel.

Für die Bestimmung von Chlor in Grasproben, Leinmehl und Weizen haben B. Sjollema und J. W. Dienske[6]) eine neue Methode ausge-

[1]) H. P. Kaufmann und J. Baltes, Fette u. Seifen **43**, 93, 95 (1936); H. P. Kaufmann, J. Baltes und H. Büter, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 903 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 563 (1937). — [3]) 1 Quadratfuß = 0,093 *qm*; 1 amerikanisches Pfund = 0,4536 *kg*. — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 376 (1937). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 49 (1937). — [6]) Biochem. Ztschrft. **245**, 76 (1932).

arbeitet, bei der sie mit geringen Mengen der zu untersuchenden Substanz wäßrige Extrakte herstellen, in denen nach dem Oxydieren mit Permanganat in alkalischer Lösung das Chlor nach Volhard titriert wird. Zur Herstellung des Extraktes von Weizen und Leinmehl empfehlen sie zur Verhütung von Verkleisterung und Schaumbildung, die Substanz (2 *g*) mit Wasser (100 *ccm*) 48 Stdn. ohne Erhitzen im Kolben stehen zu lassen. Ein Zusatz von Äther verhindert Gärung. Die von D. D. van Slyke[1]) vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Chlors im Blut läßt sich auch ohne weiteres auf andere organische Substanzen anwenden, besonders auf Milch. Lina Keil.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert.

Beiträge zur Bestimmung des Morphins. Über eine Halbmikromethode zur Morphinbestimmung im Opium nach der Methode des DAB VI berichten K. H. Bauer und H. Hildebrandt[2]). Das Verfahren ermöglicht die Morphinbestimmung unter Anlehnung an die Vorschrift des DAB VI mit nur 0,5 *g* Opium, während sonst hierzu 3,5 *g* Opium verwendet werden sollen. An Stelle von Papierfiltern, welche größere Mengen von Flüssigkeit zurückhalten, werden Glasfritteneinsätze zu Zentrifugengläsern, wie sie im Handel erhältlich sind, benutzt.

0,5 *g* Opium werden in einem Becherglas von 10 *ccm* Inhalt mit 1 *ccm* Wasser angerührt; nach Zugabe von weiteren 3 *ccm* Wasser läßt man 1 Stde. unter häufigem Umrühren stehen. Die Masse bringt man hierauf in ein obengenanntes Fritteneinsatzglas und läßt die Hauptmenge der Flüssigkeit in ein Zentrifugenglas abtropfen, worauf zunächst ganz langsam, später etwas rascher zentrifugiert wird. Von dem Filtrat werden 3 *g* mit 0,14 *ccm* Ammoniaklösung (17 *g* Ammoniakflüssigkeit DAB VI und 83 *g* Wasser) aus der Mikrobürette versetzt und sofort wie oben von der Ausfällung abzentrifugiert. Vom Filtrat bringt man mit Hilfe einer zu einer Capillare ausgezogenen Glasröhre 2,57 *g* entsprechend 0,2857 *g* Opium in einen Erlenmeyerkolben von 15 *ccm* Inhalt und gibt hierzu aus einer Mikrobürette 0,36 *ccm* obiger Ammoniaklösung. Ferner fügt man 2,9 *ccm* säurefreien Essigester hinzu, schüttelt 10 Min. lang und läßt darauf noch $\frac{1}{4}$ Stde. stehen. Das ausgeschiedene Morphin wird nun auf einem kleinen Frittentrichter G 3, oberer Durchmesser 23 *mm*, abgesaugt. Das Kölbchen wird mit 1,1 *ccm* Wasser, das mit Äther gesättigt ist, nachgespült und damit das ausgeschiedene Morphin auf dem Frittentrichter gewaschen. Sodann löst man das an der Kolbenwand und auf dem Frittentrichter befindliche Morphin in 10 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und titriert mit 0,1 n-Natronlauge unter Zusatz von Methylrot als Indikator. 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht 0,02852 *g* Morphin. In gleicher Weise können auch Bestimmungen mit 0,7 *g* Opium unter sinngemäßer Umrechnung der Reagenzien-Mengen ausgeführt werden.

[1]) Journ. of Biol. Chem. 58, 523 (1923); vgl. auch diese Ztschrft. 111, 222 (1937/38). — [2]) Pharm. Zentralhalle 78, 341 (1937).

Über die Gehaltsbestimmung von Morphin in Tinct. Opii simpl. berichtet W. Biel[1]). Nach der Bestimmungsmethode des DAB VI wurde in 17 Analysen stets um 0,20—0,23 *g* weniger Morphin gefunden als nach der Methode von C. Mannich[2]), nach der bekanntlich das Morphin quantitativ als Morphin-2-4-dinitrophenyläther bestimmt wird. Auf Morphin bezogen, beträgt die Differenz nicht weniger als 20%. Nach dem Verfahren des DAB VI wird nicht alles Morphin erfaßt; die Tinct. Opii simpl. DAB VI enthält also in Wirklichkeit 1,2% und nicht wie vorgeschrieben 0,98—1,02% Morphin.

Unter dem Titel: Studie über den Aufbau des Morphins, eine neue Farbreaktion des Morphins und seiner Derivate mit sekundärer Alkoholgruppe, kritische Untersuchung veröffentlicht J. A. Sanchez[3]) folgende Farbreaktion: Morphin und die Derivate mit freier sekundärer Alkoholgruppe geben beim Erwärmen mit Vanillin-Salzsäure eine rotviolette Färbung. Die Derivate mit Ketongruppe wie Dilaudid, Dicodid und Eukodal geben die Reaktion erst nach der Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Über eine neue Farbreaktion des Morphins und seiner Derivate berichtet M. Pesez[4]). Läßt man auf Morphinderivate nascierendes Brom und konz. Schwefelsäure einwirken, so entsteht eine Färbung, die mit Chloroform oder Xylol ausgeschüttelt werden kann. Man verfährt wie folgt: Zu 2 *ccm* konz. Schwefelsäure gibt man 0,01—0,02 *g* Alkaloid und hierauf 0,1 *ccm* 10%ige Kaliumbromidlösung; nach 3 Min. langem Erhitzen im siedenden Wasserbad läßt man erkalten, verdünnt mit 20 *ccm* Wasser und schüttelt mit Chloroform aus. Bei Anwesenheit von Morphin wird eine blaugrüne Chloroformlösung erhalten. Die Reaktion tritt noch mit Kodein, Dionin, Heroin, Thebain und Benzylmorphin ein, gelingt jedoch nicht mit Narcotin, Narcein, Apomorphin, Papaverin und anderen Alkaloiden.

Quantitative Bestimmung von Morphin. Morphinbestimmung in Opium nach der Kalkmethode. Nach einer Veröffentlichung von H. Baggesgaard-Rasmussen, K. A. Jackerott und J. C. Jespersen[5]) hat die vom Völkerbund eingesetzte Kommission, deren Aufgabe es ist, eine Bestimmungsmethode für Morphin in Opium auszuarbeiten, nun einen Bericht mit dem Vorschlag zu einer Analysenmethode eingereicht. Die vorgeschlagene Methode schließt sich eng an die Kalkmethode des Britischen und Schweizer Arzneibuches an. Die Einzeloperationen werden von den oben genannten Autoren ausführlich besprochen und die Mängel diskutiert. Die zu untersuchenden Opiumproben werden zu einer gleichmäßigen Masse gemischt; diese wird durch ein Sieb mit einer Maschenweite von höchstens 0,3 *mm* geschlagen. Die Untersuchung gliedert sich in die Bestimmung der Feuchtigkeit, die Ermittelung der Extraktivstoffe und die der Morphinmenge.

---

[1]) Pharm. Ztg. **82**, 477 (1937). — [2]) Arch. d. Pharm. **273**, 97 (1935). — [3]) Journ. Pharm. Chim. (8) **25**, 346 (1937). — [4]) Journ. Pharm. Chim. (8) **25**, 504 (1937). — [5]) Pharm. Acta Helvetiae **11**, 307 (1936).

Bestimmung der Feuchtigkeit: 1 *g* Opium wird in einem Wägeglas mit geschliffenem Glasstöpsel mit einer Genauigkeit von 5 *mg* abgewogen, 2 Stdn. bei 103—105° getrocknet und wieder gewogen; das Trocknen wird fortgesetzt, bis der Gewichtsverlust nach 1 Stde. Trocknen 0,005 *g* nicht mehr überschreitet.

Bestimmung des Gehaltes an Extrakt und an Morphin: 4 *g* Opium werden in einem Mörser mit 1 *g* Calciumhydroxyd und 10 *ccm* Wasser verrieben, bis sich eine homogene Masse bildet; das Gemisch wird mit weiteren 10 *ccm* Wasser angerührt und 15 Min. unter wiederholtem Umrühren beiseite gestellt. Das Gemisch wird mit ein wenig mehr Wasser in einen kleinen tarierten Kolben gespült und mit so viel Wasser versetzt, daß der Inhalt des Kolbens 45 *g* wiegt. Der Kolben wird zugekorkt und ½ Stde. kräftig und dauernd geschüttelt. Danach wird der Inhalt durch einen Glassintertiegel (Schott u. Gen. Nr. 3 G 3) filtriert, wobei zu Anfang möglichst wenig gesaugt wird. Zur Bestimmung des Extraktgehaltes werden 3 *g* des Filtrates auf dem Wasserbad eingedampft und bei 103—105° getrocknet, bis der Gewichtsverlust nach 1 Stde. Trocknen 0,003 *g* nicht übersteigt. Nach dem Gewicht des Eindampfungsrestes berechnet man den Extraktgehalt in 100 *g* Opium nach folgender Formel: $E = \frac{(1000 + F) \cdot M}{3 - M}$. Dabei bedeutet M das Gewicht des Eindampfrückstands von 3 *g* Filtrat, F den Feuchtigkeitsgehalt der Opiumprobe in Prozenten.

Zur Bestimmung des Morphingehaltes werden 25 *g* des Filtrates in einem 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben abgewogen und 2,5 *ccm* Äthylalkohol (90 Vol.-%) sowie 12,5 *ccm* Äther zugegeben. Der Kolben wird zugekorkt und geschwenkt; 1 *g* Ammoniumchlorid wird zugesetzt, wonach der Kolben 5 Min. kräftig und darauf im Laufe von ½ Stde. öfter geschüttelt wird. Das Gemisch bleibt die Nacht über in dem verschlossenen Kolben stehen. Das ausgefällte Morphin wird durch kräftiges Umschütteln aufgeschlämmt und der Inhalt des Kolbens so vollständig wie möglich in einen Glassintertiegel (Schott u. Gen. Nr. 3 G 4) gegossen, indem man darauf achtet, daß der oberste Teil des Filters nicht feucht wird. Die Flüssigkeit wird darauf unter schwachem Saugen abfiltriert. Hierauf wird der Kolben mit 3 *ccm* Äther abgespült; dieser wird in den Filtertiegel gegossen, der, ohne zu saugen, schräg gehalten und gedreht wird, wodurch das Filter mit dem Äther gespült wird. Das Auswaschen des Kolbens und des Filters wird in derselben Weise mit 3 *ccm* gesättigter Morphinlösung so oft wiederholt, bis das Filtrat keine Reaktion auf Chlorid mehr gibt. Der Kolben, in dem eine Spur von Morphin zurückgeblieben sein kann, und der Filtertiegel werden ½ Stde. bei 103—105° getrocknet. Nach Abkühlung bestreicht man den obersten, inwendigen Teil des Filtertiegels bis etwa 0,5 *cm* mit Vaseline und befestigt ihn mittels eines Pfropfens in einer Saugflasche, die etwa 300 *ccm* faßt. In dem Kolben, in dem das Ausfällen des Morphins stattgefunden hat, werden 10 *ccm* Methylalkohol erwärmt, um die letzten anhängenden Morphinkrystalle zu lösen. Die warme Lösung wird in den Filtertiegel ge-

gossen und ohne Saugen die Hauptmenge des Morphins durch Schräghalten des Tiegels gelöst, wonach gesaugt wird. Dieser Prozeß wird zweimal wiederholt, jedesmal mit 10 *ccm* Methylalkohol. Danach wird die letzte Spur von Morphin im Filter und dessen Stiel mit noch 10 *ccm* warmem Methylalkohol, aus einer Spritzflasche zugesetzt, ausgewaschen. Die Verunreinigungen in dem ausgefällten Morphin bleiben in dem Tiegel zurück. Man muß sich davon überzeugen, daß das Filtrat vollkommen klar ist. Sollte etwas von dem gelösten Morphin in der Lösung auskrystallisiert sein, so soll es durch schwaches Erwärmen des Gemisches in Lösung gebracht werden. Nach Zugabe von 5—10 Tropfen Methylrotlösung wird mit 0,1 n-Salzsäure bis zu schwach orangegelber Farbe titriert. Darauf wird mit 120 *ccm* frisch ausgekochtem und abgekühltem Wasser verdünnt, wodurch die Farbe in Gelb zurückschlägt, und es wird mit 0,1 n-Säure weiter titriert, bis die Farbe anfängt, in Rot umzuschlagen. Der Morphingehalt wird nach folgenden Formeln berechnet:

a) in Prozenten des getrockneten Opiums:

$$\frac{(1000 + E + F) \cdot (A + 1) \cdot 0{,}114}{100 - F}$$

b) in Prozenten des ursprünglichen Opiums:

$$\frac{(1000 + E + F) \cdot (A + 1) \cdot 0{,}114}{100}$$

Darin bedeutet:

E den prozentualen Gehalt an Extraktivstoffen in Opium,
F „ „ „ „ Feuchtigkeit „ „
A die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter 0,1 n-Säure.

In diese Formel ist eine Korrektur von 1 *ccm* 0,1 n-Säure eingeführt, entsprechend 0,0285 *g* wasserfreiem Morphin für die Morphinmenge, die nicht ausgefällt ist.

K. Winterfeld, E. Dörle und C. Rauch[1]) berichten über eine verbesserte Kalkmethode zur Bestimmung des Morphins im Opium und seinen Präparaten. Es wurde festgestellt, daß bei der Morphinbestimmung im Opium nach C. Mannich[2]) Kodein von dem ausfallenden Morphinäther mitgerissen wird, wodurch die Morphinwerte gegenüber anderen Bestimmungsverfahren zu hoch ausfallen. Durch Einschaltung einer Äther-Chloroformausschüttelung in die Methode von Mannich erhält man einen kodeinfreien Morphinäther, der mengenmäßig geringer ist und in seinem Wert mit dem nach der verbesserten Kalkmethode erhaltenen übereinstimmt. Die verbesserte Kalkmethode, bei der an Stelle von Ammoniumchlorid Ammoniumsulfat verwendet wird, ist wie folgt auszuführen: 1 *g* Opium wird in einem mit kleinem Pistill gewogenen Porzellanschälchen mit 2 *g* frisch geglühtem Calciumoxyd verrieben. Sodann rührt man 20 *g* destilliertes Wasser sorgfältig hinzu und läßt das Schälchen mit einem Uhrglas bedeckt 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit werden durch ein kleines, trockenes Faltenfilter von etwa 10 *cm* Durchmesser 10 *g* Extraktionsflüssigkeit in einen tarierten, birnenförmigen Scheidetrichter filtriert,

[1]) Arch. d. Pharm. **275**, 445 (1937). — [2]) Arch. d. Pharm. **273**, 97 (1935).

dessen Ausflußöffnung durch einen kleinen, aber fest eingedrückten Wattebausch verschlossen ist. Man fügt nun 2 *g* Ammoniumsulfat und 5 *ccm* säurefreien Essigester hinzu, schüttelt durch und läßt 17 Stdn. stehen. Hierauf saugt man die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit der Vorsicht ab, daß die Morphinkrystalle quantitativ auf der Watte zurückgehalten werden. Die Krystalle werden noch zweimal mit je 5 *ccm* Wasser und hierauf mit je 5 *ccm* Essigester nachgewaschen, wobei die gesamte Innenwand des Scheidetrichters mit den Waschflüssigkeiten sorgfältig zu bespülen ist, um Reste von Ammoniak und Nebenalkaloiden zu entfernen. Man löst die Morphinkrystalle in 5 *ccm* 0,1 n-Salzsäure, läßt unter wiederholtem sanften Umschwenken ½ Stde. stehen und mißt die überschüssige Säure im Scheidetrichter mit 0,1 n-Natronlauge (Methylrot als Indikator) zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Säure entspricht 0,0285 *g* Morphin. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$\frac{100}{x} = \frac{a \,.\, 0{,}0285}{0{,}5}$$

Hierin bedeutet x die Morphinprozente des Opiums, a die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter 0,1 n-Säure. E. Schubert.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Lina Keil.

Eine selektive Oxydation der Bromide in organischem Material, z. B. in Blut und Urin, durch Permanganat in phosphorsaurer Lösung und Ausschütteln des Broms mit Tetrachlorkohlenstoff wird von L. D. Behr, J. W. Palmer, G. Blumenthal und H. T. Clarke[1]) beschrieben. Bei der Bestimmung von Brom in biologischen Flüssigkeiten behandelt man das Untersuchungsmaterial mit 50%iger Kalilauge. Dann trocknet man auf dem Wasserbad in einem Platintiegel bis zur Trockne und erhitzt anschließend nochmals 3—4 Stdn. bei 460—475° im elektrischen Ofen. Nach dem Abkühlen gibt man 50—75 *ccm* Wasser hinzu, filtriert, dampft wiederum in einem Platintiegel ein und erhitzt im elektrischen Ofen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung auf 25 *ccm* aufgefüllt, ein aliquoter Teil in einen Scheidetrichter gebracht und mit 85%iger Phosphorsäure versetzt. Zu dieser Lösung wird noch so viel 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung in verdünnter Phosphorsäure zugegeben, daß der Farbton gleich dem einer 0,02 n-Permanganatlösung ist. Man läßt dann 10 Min. stehen und fügt weitere Mengen Permanganat hinzu, um die Farbintensität beizubehalten. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff bringt man den Tetrachlorkohlenstoff in einen zweiten Scheidetrichter, dem 10 *ccm* 0,5%ige Natriumsulfitlösung zugegeben sind. Nach kräftigem Schütteln und Absetzen läßt man den Tetrachlorkohlenstoff bis auf 5 *ccm* ab und wiederholt mehrmals die Oxydation. Eine frisch bereitete Lösung von Kaliumjodid (0,5—1,0 *g*) wird zugefügt und das Jod mit Thiosulfat titriert. Lina Keil.

[1]) Journ. of Biol. Chem. 88, 131 (1930); durch Chem. Zentrbl. 101, II, 2809 (1930).

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. W. Dehio.

Literatur. E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 12, 1. Hälfte. Gerichtliche Medizin und Kriminalistik, Heft 6 (Schluß), Lieferung 478. H. Lieb, Der gerichtlich-chemische Nachweis von Giften. G. Weyrich, Technische Abänderungen und Fehlerquellen der Widmarkschen Methode für die quantitative Alkoholbestimmung im Blut. 242 Seiten. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1938. Preis geh. RM. 16.—.

Von dem Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden liegt eine Lieferung vor, in der H. Lieb den gerichtlich-chemischen Nachweis von Giften behandelt und G. Weyrich die technischen Abänderungen und Fehlerquellen der Widmarkschen Methode zur quantitativen Bestimmung des Alkohols im Blut bespricht. Der Beitrag von Lieb nimmt naturgemäß den größten Teil der Lieferung ein, und zwar 205 Seiten, während auf den Aufsatz von Weyrich über die technischen Abänderungen und Fehlerquellen der Widmarkschen Methode nur 16 Seiten entfallen. Das Register umfaßt 21 Seiten. Allen Chemikern, die sich mit gerichtlichen Untersuchungen zu befassen haben, werden die klaren Ausführungen von H. Lieb willkommen sein. Mit ebenso großem Interesse werden aber auch viele Chemiker, die den heute so wichtigen Alkoholnachweis im Blut zu erbringen haben, den Ausführungen von Weyrich folgen. R. Fresenius.

Gerichtlich-chemische und toxikologische Untersuchungen. Zur Technik und Bedeutung des Bleinachweises im Schußbild macht K. Holsten[1]) darauf aufmerksam, daß durch die Einführung einer neuen Munition es nicht mehr gut möglich ist, aus der Bestimmung der Pulverrückstände brauchbare Entfernungsbestimmungen zu erhalten. Holsten hat daher die Gesetzmäßigkeit des Bleirückstandes aus den Zündhütchen untersucht und den Bleigehalt mit Diphenyl-thio-carbazon (Dithizon) nachgewiesen. Bei geringen Bleimengen läßt sich das Blei aus der Beständigkeit des Komplexsalzes gegen eine 0,5%ige Kaliumcyanidlösung feststellen, während bei größeren Bleimengen eine colorimetrische Methode anzuwenden ist.

Einen Nahschuß an einer rasierten Kopfhaut konnte E. Fritz[2]) dadurch nachweisen, daß er die fragliche Stelle mit einer Lösung von rotem Blutlaugensalz und Salzsäure überschichtete, wodurch ein deutliches Zerstreuungsbild feinster Eisenteilchen aus der Waffe erhalten wurde.

Zum chemischen Nachweis von Metallspuren an Schußverletzungen geben A. Brüning und M. Schnetka[3]) einen Analysen-

[1]) Chem. Ztg. **60**, 816 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **60**, 816 (1936). — [3]) Chem. Ztg. **61**, 827 (1937).

gang zum Nachweis von Blei, Kupfer, Nickel und Zink an. Bei Nahschüssen bilden die Verbrennungsgase und die von diesen mitgerissenen Teilchen an der Einschußstelle einen sogenannten „Schmauchhof". Um die metallischen Teilchen eines solchen Schmauchhofes aus einem Stoff herauszulösen, erwärmt man auf dem Wasserbad 2—3 *qcm* große Stücke des Objekts in einer kleinen Porzellanschale mit reiner Salpetersäure (D 1,14). Man gießt die Lösung ab, behandelt die Stoffstücke mit wenig doppelt destilliertem Wasser, preßt sie dann aus und gibt die Waschflüssigkeit zu der Säure hinzu. Man filtriert und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 1—2 *ccm* metallfreiem Wasser auf und neutralisiert die Lösung mit Ammoniak.

Zum Nachweis von Blei gibt man in zwei Reagensgläser von 6,5 *cm* Länge und 0,8 *cm* Durchmesser je 0,2 *ccm* einer Lösung von 10 *mg* Dithizon in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, überschichtet mit ungefähr der gleichen Menge einer 5%igen Kaliumcyanidlösung, fügt 1 Tropfen der Aufschlußlösung hinzu und schüttelt gut durch. Färbt sich die Dithizonlösung ziegelrot, so ist Blei vorhanden, denn Wismut wird nicht zur Herstellung von Patronen verwendet und Thallium und Zinn sind dadurch ausgeschaltet, daß sie durch die Behandlung mit Salpetersäure in die höhere Oxydationsstufe übergeführt worden sind.

Der Nachweis von Kupfer kann mit Rubeanwasserstoff oder nach W. Ritter[1]) mit einem Gemisch von Dimethyl-p-phenylendiamin, α-Naphthol und Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt werden.

Zum Nachweis mit Rubeanwasserstoff betupft man Stücke von Tüpfelpapier mit einer 0,5—1%igen Lösung von Rubeanwasserstoff in 95%igem Alkohol, läßt die Lösung eintrocknen und gibt auf die eingetrockneten Stellen einige Tropfen der Aufschlußlösung. Dann hängt man die Streifen in den Hals einer Flasche mit konz. Ammoniak. Bei Anwesenheit von Kupfer bildet sich ein schwarzer Fleck oder ein Ring, der beim Betupfen mit gelbem Schwefelammonium ganz oder zum größten Teil verschwindet. Ungelöste Anteile können von Eisen herrühren. Violettfarbige und in gelbem Schwefelammonium unlösliche Teile deuten auf Nickel hin. Als Erfassungsgrenze werden im Schrifttum 0,006 γ angegeben.

Zur Ausführung der Reaktion nach Ritter geben die Verfasser nachfolgende Arbeitsweise an: Man benutzt eine 1%ige wäßrige Lösung von salzsaurem Dimethyl-p-phenylendiamin, eine gesättigte wäßrige Lösung von α-Naphthol und ein Gemisch von 5 *ccm* 1%igem Wasserstoffsuperoxyd und 10 *ccm* 5%iger Natronlauge. Eine Mischung dieser drei Reagenzien gibt mit Kupfer einen kornblumenblauen, indophenolartigen Farbstoff. Die Reaktion wird als Tropfenreaktion auf einem kleinen weißen Porzellanschälchen ausgeführt; es läßt sich mit ihr 0,01 γ Kupfer in 0,1 *ccm* Wasser nachweisen. Man gibt 1 Tropfen der Aufschlußlösung zu 1 bis 2 Tropfen des Reagenziengemisches und führt nebenbei einen Blindversuch aus.

[1]) Schweiz. Milchztg. Nr. 91/93 (1935); vgl. diese Ztschrft. 109, 365 (1937).

Zum Nachweis von Nickel dient Dimethylglyoxim-Papier, dessen Rotfärbung in Verbindung mit der Violettfärbung des Rubeanwasserstoff-Papiers beim Kupfernachweis die Anwesenheit von Nickel bestätigt. Zum Nachweis von Zink benutzt man eine Lösung, die man sich auf folgende Weise herstellt: Man löst 7,5 *g* Natriumsulfid (kryst. pro analysi) in etwa 10 *ccm* doppelt destilliertem Wasser, setzt 1 *g* Schwefel hinzu und erwärmt. Nach Auflösung des Schwefels füllt man die Lösung auf 75 *ccm* auf. Zur Ausführung der Reaktion schüttelt man in einem Schüttelzylinder von 10 *ccm* Inhalt 5—6 *ccm* doppelt destilliertes Wasser und 1 *ccm* der Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, wie sie zum Nachweis von Blei benutzt wird, wobei sich die grüne Farbe der Lösung nicht verändern darf. Nun fügt man 0,2 *ccm* der Natriumdisulfidlösung hinzu und schüttelt wieder, wobei die Lösung farblos oder schwach gelblich wird. Jetzt setzt man einige Tropfen der Aufschlußlösung hinzu und schüttelt gut durch. Bei Gegenwart von Zink färbt sich die Dithizonlösung stark rot. Die Erkennungsgrenze beträgt 1 γ.

Daß beim Nachweis von Blei die Dithizonreaktion nicht durch Blut gestört wird, erkennt man daran, daß an den Fingern sitzender Pulverschmauch, durch Begießen mit Salzsäure (D 1,19) in Lösung gebracht und nach dem Abdampfen der Salzsäure, wie oben angegeben behandelt, eine deutliche Reaktion auf Blei gab.

Der Arbeit sind noch Ausführungen über die verschiedenen Munitionsarten älterer und neuerer Herstellung beigegeben.

Zum Nachweis von Blut an der Schußwaffe und am Geschoß, der besonders oft bei Nahschüssen erbracht werden muß, macht A. Brüning[1]) auf einen Fall aufmerksam, bei dem eine sogenannte „öldichte Pistolenmunition" verwendet worden war. Während bei den meisten derartigen Munitionen ein mit Fuchsinfarbstoff bereiteter Lack verwendet wird, der sich leicht spektroskopisch vom alkalischen Hämochromogenspektrum unterscheidet, lag hier ein Farbstoff vor, der ein sehr ähnliches Spektrum zeigte, sich aber wohl als ein Eosinfarbstoff erwies. Ein derartiger Fall kann aber leicht zu Verwechslungen führen. Das chemische Verhalten solcher Farbstoffe kann jedoch auch zu wichtigen Schlüssen auf die Zusammengehörigkeit von Geschoß und Hülse sowie von Patrone und Waffe benutzt werden.

Die annähernde Zeitgrenze, nach welcher noch Blutspuren auf in Wasser befindlichen Gegenständen nachweisbar sind, hat J. Dadlez[2]) untersucht. Bei gewöhnlichem Eisen beträgt die Grenze bis zu 15 Tagen, bei rostfreiem Eisen dagegen nur einige Tage, für poröse Holzflächen je nach der Art 1—3 Monate, für Stein bis zu 10 Tagen und für Kupfer, Messing und Zink einige Monate.

Über den Einfluß des Lichtes auf die Zersetzung und Aufspürung von Blut hat K. J. Hommes[3]) eingehende Untersuch-

[1]) Chem. Ztg. **61**, 228 (1937). — [2]) Deutche Ztschrft. d. ges. gerichtl. Med. **28**, 384 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5006 (1937). — [3]) Pharm. Weekbl. **74**, 396 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5005 (1937).

ungen angestellt. Auf einem Untergrund von Zink gab Blut bei diffusem und direktem Sonnenlicht bald eine negative Guajakreaktion, ebenso auch auf Zinn. Silber, Aluminium und Magnesium übten dagegen keinen Einfluß aus, während Eisen und Kupfer auch ohne Blut eine positive Reaktion gaben. Auf Seidenstoffen trat erst nach 185stündiger Sonnenbestrahlung eine negative Reaktion ein. Die Bildung von Hämochromogenkrystallen wurde nach 33stündiger Sonnenbestrahlung auf Seide und Baumwolle nur noch schwach erhalten, auf Filtrierpapier erst nach 185 Stdn. Diffuses Sonnenlicht konnte die Krystallbildung auf allen Stoffen noch nach 1½ Jahren nicht verhindern. Die Häminkrystallreaktion ging zuerst auf Seide, Baumwolle und Filtrierpapier verloren. Was die Löslichkeit des Blutes anbetrifft, so verschwand sie bald auf Zink, Kupfer, Silber und auf gefärbtem Holz und schneller auf Seide und Wolle als auf Baumwolle. In der Sonne war der Blutfarbstoff schon nach 1½ Stdn. und bei diffusem Sonnenlicht nach 8 Tagen in Methämoglobin umgesetzt. Weitere Versuche zeigten, daß die größte Zersetzungskraft des Sonnenlichts im Wellenlängengebiet von 546—480 mμ liegt. Mit Hilfe der Infrarotphotographie konnten nicht immer deutliche Kontrastbilder von Blutflecken erhalten werden. Versuche über das Absorptionsvermögen von Oxyhämoglobin zwischen Wellenlängen von 635—1335 mμ ergaben dessen deutliche Zunahme mit Wellenlängen von 700—930 mμ, doch ist es nicht möglich, daraus einen direkten Schluß auf eingetrocknetes Blut zu ziehen.

Zum Nachweis von Blutspuren, die dem Einfluß der Witterung ausgesetzt waren, aber noch keine zu starken Veränderungen erlitten hatten, benutzt H. Scheller[1]) den mikro-spektrographischen Nachweis mit Hilfe eines großen Gitterspektroskops von Zeiss. Sind die Blutspuren dagegen mehr in den Untergrund eingedrungen, so gelingt der Nachweis besser mit dem Fluorescenzmikroskop. Mit diesem gelang Scheller noch der Nachweis mikroskopisch kleinster Spuren.

W. Specht[2]) hat die Mitteilung von K. Gleu und K. Pfannstiel[3]) über die Chemilumineszenz des Hämins mit 3-Amino-phthalsäure-hydrazid in sodaalkalischer Lösung und Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd mit Erfolg zum Nachweis von Blutspuren benutzt. Nach einer weiteren Mitteilung[4]) benutzt Specht dazu zwei Reaktionslösungen, und zwar 1) 0,1 *g* Leuchtsubstanz, 5 *g* calc. Soda, 15 *ccm* 3%iges Wasserstoffsuperoxyd auf 100 *ccm* Wasser, und 2) 0,1 *g* Leuchtsubstanz in 100 *ccm* 0,5%iger wäßriger Natriumsuperoxydlösung. Beide Lösungen zeigten in der Praxis keinen Unterschied; sollte jedoch die Lösung 1) von sich aus schon schwach leuchten, so ist sie mit einer Spur Indazolon-4-carbonsäure zu versetzen. Die genannten Lösungen trägt Specht mittels eines Zerstäubers auf die zu prüfenden Objekte auf, wobei die Luminescenz der Blutspuren im Dunkeln deutlich hervortritt und die photographische

[1]) Chem. Ztg. **60**, 817 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **60**, 817 (1936). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **146**, 137 (1936). — [4]) Angew. Chem. **50**, 155 (1937).

Fixierung der Flecke gestattet. Bei frischem Blut tritt nur ein schwaches Leuchten auf, während eingetrocknete Blutflecke eine helle, blaue und lang andauernde Chemilumineszenz zeigten. Sperma, Speichel, Harn, Kot, Eiter und andere Körperflüssigkeiten verhielten sich negativ, ebenso auch Milch- und Kaffeeflecke, Stärke, organische und anorganische Farbstoffe, Tapeten, Gewebe, Leder, Haut, Pilzkulturen, Öle und Schuhcreme sowie noch viele andere Stoffe. Mit dieser Reaktion gelang noch der Nachweis von 5 Tropfen Blut in 6 Liter Flüssigkeit. Außerdem stört die Behandlung der Blutflecke mit obigen Lösungen nicht die Ausführung der Uhlenhutschen Serumreaktion oder die Herstellung von Absorptionsspektren aus den ausgelaugten Blutflecken.

Mit den optischen Methoden zur Identifizierung geringer Brandmittelrückstände gelingt es nach W. Specht[1]) mit Hilfe des Interferometers und des Refraktometers von Zeiss, noch die geringsten Petroleum-, Benzin- und Benzolspuren in den ätherischen Auszügen des Brandmaterials nachzuweisen. Durch die Absorptionsspektrographie im Ultraviolettlicht läßt sich noch eine Differenzierung zwischen Mineralschmieröl und Petroleum erreichen. Nicht wahrnehmbare, breitgelaufene Kerzenspuren in Geweben können durch die Infrarotphotographie sichtbar gemacht werden.

Zur Bestimmung des Schriftalters in Urkunden sind nach W. Heess[2]) folgende drei Faktoren für die Wanderung der Chlorid- und Sulfat-Ionen bestimmend: Luftfeuchtigkeit, Papier und Tinte. Die Art, wie eine Alterung der Schrift auf einem Papier verläuft, ist durch eine künstliche Raschalterung festzustellen. Bei derartigen Untersuchungen, bei denen der Einfluß des Aufbewahrungsortes und der Jahreszeit von Bedeutung ist, soll man zum Vergleich geeignete Chlorid- und Sulfatbilder in gewissen Zeitabschnitten herstellen. Da besonders das Sulfat gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich ist, so eignet es sich nicht für eine absolute Altersbestimmung.

In einer weiteren Arbeit[3]) zeigt Heess an vielen Abbildungen, daß eine absolute Altersbestimmung von Tintenschriften mit Hilfe des Chloridbildes wohl möglich ist, wenn man das Sulfatbild bzw. die negative Schriftmitte zur Beurteilung mit heranzieht. Jedoch soll die Altersbestimmung in so weiten Grenzen gehalten werden, daß kleine Schwankungen in der Wanderungsgeschwindigkeit, die durch die verschiedensten Einflüsse bedingt sind, in den Bildern aber nicht zum Ausdruck kommen, bei der Beurteilung berücksichtigt werden.

Zur Feststellung von Radierstellen und Radierungen auf Dokumenten verwendet J. Ehrlich[4]) besondere Prüflösungen, die entweder freies Halogen oder leicht zersetzliche Halogenverbindungen und außerdem Mineralsalz mit oder ohne Zusatz hygroskopischer Stoffe

[1]) Chem. Ztg. **60**, 818 (1936). — [2]) Chem. Ztg. **60**, 817 (1936). — [3]) Deutsche Ztschrft. d. ges. gerichtl. Med. **28**, 269 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3375 (1937). — [4]) E. P. 460207 vom 22. 7. 1935; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4835 (1937).

enthalten. Die Vorschrift zu einer Prüflösung gibt an: Man löst 200 *g* Magnesiumchlorid in 100 *ccm* Wasser und setzt dazu eine Lösung von 40 *g* Kaliumjodid in 40 *ccm* Wasser und 0,15 *g* Jod. Nach dem Auftragen entfernt man die Halogenlösung durch Befeuchten mit einer Lösung von 60 *g* Natriumthiosulfat in 100 *ccm* Wasser oder mit einer Lösung von Natriumsulfit oder mit schwefliger Säure.

Zur Prüfung von Wertpapieren dient nach einem französischen Patent[1]) nachfolgendes Verfahren: Man tränkt ein Absorptionsmittel wie aktive Kohle, Kieselgur oder Asbest mit Halogeniden wie Jod, Brom oder Chlorjod. Durch Erhitzen werden die gefärbten Dämpfe der Halogene frei und färben die Papiere, wobei unbehandeltes Papier gleichmäßig gelb wird, während behandeltes helle und dunkle Stellen zeigt.

Zur Sichtbarmachung von Fingerabdrücken[2]) fixiert man diese mit den Dämpfen von Flemings Reagens[3]) und färbt dann mit einer Substanz, die im Ultraviolettlicht fluoresciert, z. B. mit einer wäßrigen Lösung eines gelben Diazinfarbstoffs.

Nach W. N. Dykman und W. Heinecke[4]) befeuchtet man die Finger mit einer Lösung von Natriumvanadat in Glycerin-Diäthylenglykol und läßt sie dann auf eine Fläche abdrücken, die mit einem Celluloselack, der 4% Trioxybenzoesäure und 2% Weinsäure enthält, überzogen ist. Es können auch Natriumchromat, Eisenchlorid und aromatische Oxyverbindungen sowie Unterlagen von anodisch oxydiertem Aluminium Anwendung finden.

Zur Erkennung verborgener Fingerabdrücke empfiehlt H. A. Thomas[5]) den Farbstoff Viktoriablau B. S., welcher nicht schmiert. Die basischen Farbstoffe haben überhaupt die Eigenschaft, von fettigen Stoffen leicht adsorbiert zu werden. Die Fixierung geschieht dann in der Weise, daß man den Karton einige Minuten über kochende 30%ige Essigsäure hält, doch ist die schwache Lichtbeständigkeit der basischen Farbstoffe zu berücksichtigen. Außerdem empfiehlt Thomas zur Entwicklung latenter Fingerabdrücke noch die Farbstoffe: Waxoline gelb O. S., Waxoline orange A. S., Waxoline rot A. S., Waxoline violett 2B. S.

Die Angaben in der Literatur, daß Paraldehyd eine Ätzwirkung auf die Magenschleimhaut ausübt, werden von Ph. Schneider[6]) widerlegt, der feststellen konnte, daß Paraldehyd in keinem Falle als Ätzgift anzusehen ist.

Zum spektrographischen Alkaloidnachweis in Leichenteilen benutzt H. Scheller[7]) den Spektrographen „Qu" 24 von Zeiss,

---

[1]) Société Anonyme d'Applications Chimiques et Physiques, F. P. 811152 vom 26. 12. 1935; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 826 (1937). — [2]) A. P. der Bell Telephone Laboratories 2066535 vom 11. 1. 1936; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3683 (1937). — [3]) Gemeint ist wohl die Flemmingsche Fixierflüssigkeit, die aus einer Mischung von 30 *ccm* 1%iger wäßriger Chromsäurelösung, 8 *ccm* 2%iger Osmiumsäurelösung und 2 *ccm* Eisessig besteht (W. D.). — [4]) A. P. 2082735 vom 3. 5. 1934; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1416 (1937). — [5]) Analyst **62**, 192 u. 539 (1937). — [6]) Chem. Ztg. **60**, 817 (1936). — [7]) Chem. Ztg. **60**, 817 (1936).

bei welchem die Absorptionsspektren im Ultraviolett für zahlreiche Alkaloide und deren Abbauprodukte typisch sind und durch Verunreinigungen nur wenig entstellt werden. Die Kurven der absoluten Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge ermöglichen qualitative und quantitative Vergleiche mit bekannten Alkaloidlösungen.

Über das Auftreten von Bernsteinsäure bei toxikologischen Analysen haben H. Klauer und W. Specht[1]) eingehende Untersuchungen ausgeführt, die ergaben, daß sich die Bernsteinsäure bei der Fäulnis in wechselnden Mengen bildet und ihr Auftreten in fauligen Leichenteilen daher keinen Schluß auf eine Vergiftung mit Oxalsäure gestattet.

Seine Versuche zu einem spektrographischen Nachweis des Fluors veröffentlicht W. Paul[2]). Danach stellt man aus dem Analysenmaterial, Quarzsand und Schwefelsäure zuerst Siliciumtetrafluorid her, welches durch ein Einleitungsrohr mit Capillare in ein Becherchen (alles aus Blei-Bor-Glas) eingeleitet wird. In dem Becherchen befindet sich 1 Tropfen Kalilauge, in den die Capillare des Einleitungsrohres eintaucht. Nach beendigter Reaktion trocknet man Becher, Deckel und Einleitungsrohr und schmelzt darauf alles in einem Platintiegel zusammen, wobei man nach dem Abkühlen ein gelbes durchsichtiges Glas erhält, von welchem beliebige Teile zur Untersuchung benutzt werden können. Dazu bringt man ein Stück in einen glühenden, am Ende muldenförmig ausgehöhlten Kupferdraht, in dem das Glas sofort schmilzt und sich gleichmäßig ausbreitet. Mittels Stufenblende werden hierauf in Abständen zwei Emissionsspektren (1 und 3) von etwas kaliumhaltigem Blei-Bor-Glas und zwischen beiden das Emissionsspektrum des zu untersuchenden Glases (2) photographiert. Treten im Spektrum (2) Siliciumlinien auf, so ist die Anwesenheit von Fluor im Analysenmaterial erwiesen. Mit Hilfe dieser Spektren konnten bisher unter Berücksichtigung der gegebenen Fehlergrenzen $40-50\,\gamma$ Silicium, entsprechend $110-120\,\gamma$ Fluor, nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen über die Erfassungsgrenze, Grenzkonzentration usw. werden in Aussicht gestellt.

W. Dehio.

---

[1]) Chem. Ztg. **60**, 817 (1936). — [2]) Angew. Chem. **49**, 901 (1936).